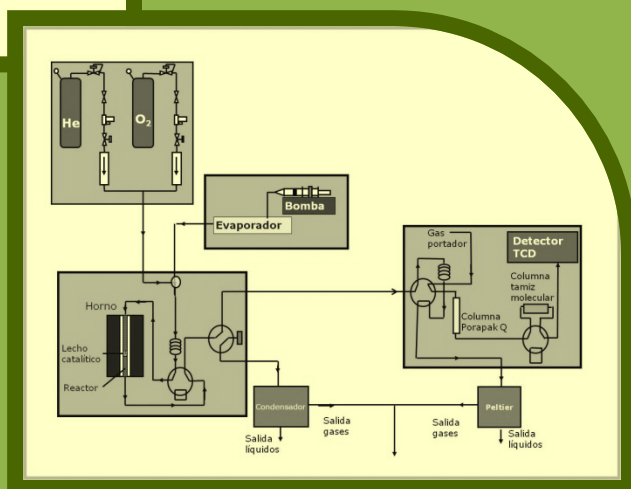
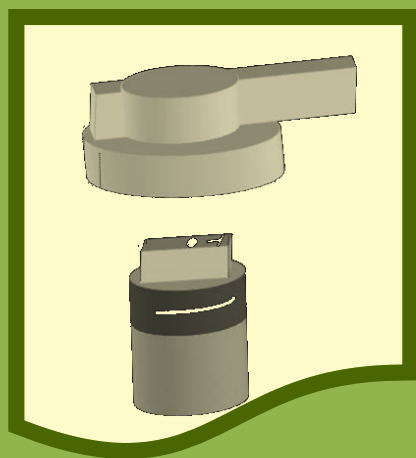
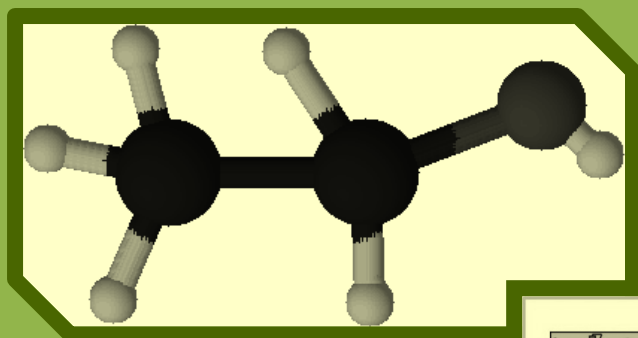


Actividad y estabilidad de catalizadores para obtención de hidrógeno por oxidación parcial y reformado de etanol



Raquel Olivera Fraile
Tesis Doctoral

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

Universidad Autónoma de Madrid

Departamento de Química Física Aplicada

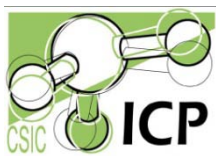


**Actividad y estabilidad de catalizadores
para obtención de hidrógeno por oxidación
parcial y reformado de etanol**

Raquel Olivera Fraile

Tesis Doctoral

Instituto de catálisis y Petroleoquímica (CSIC)



Actividad y estabilidad de catalizadores para obtención de hidrógeno por oxidación parcial y reformado de etanol

Raquel Olivera Fraile

Director: Vicente Cortés Corberán

Memoria de investigación presentada para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Madrid, Marzo 2012

El presente trabajo ha sido realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, gracias a la beca predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI) BES-2007-16405 asociada al proyecto MAT2006-12386-C05-03, cuyo desarrollo se ha proseguido con el proyecto ENE2009-14522-C05-05 del Plan nacional de investigación.

A mi padre

Agradecimientos

No puedo presentar esta tesis doctoral sin antes reconocer el papel de todos aquellos, que tanto profesional como personalmente, me han ayudado en esta dura tarea.

En primer lugar me gustaría darle las gracias a mi director de tesis, Vicente Cortés Corberán, por el tiempo e interés invertido, las horas de sueño perdidas y porque, como a él le gusta decir, “todo estuvo a su tiempo”.

A todos los miembros del laboratorio 103, no sólo compañeros, sino buenos amigos, que han conseguido que durante estos cuatro años tenga la sensación de que más que un trabajo, tengo un “hobby”. Gracias a Andrés por su paciencia y ayuda con todos los problemas en la instalación experimental. Gracias a Paloma y Almudena porque siempre han estado dispuestas a ayudarme con buenos consejos y sugerencias, sin las cuales, este trabajo no habría salido adelante. Gracias a Marina por la ayuda con la parte experimental, justo al final, cuando el tiempo apremia. Y por supuesto, gracias a Susana, que ha estado ahí desde el principio, aprendiendo juntas los misterios de la cromatografía; siempre dispuesta a echar una mano, tanto a nivel laboral como personal; gracias por todos los buenos ratos que hemos compartido y por tu apoyo en los peores momentos.

Gracias a Luisa, M^a Ángeles, Paula y Noelia por su ayuda con la parte experimental; a la Unidad de Apoyo Analítico del ICP, por la realización de los análisis de caracterización; a los “chicos/as” de PID por la ayuda con el equipo; y al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por la oportunidad de realizar esta tesis doctoral en sus instalaciones.

Gracias también a todas las personas que han pasado por el laboratorio 103 durante este tiempo (Fran, Jaume, Ana Paula, Elena, Marisol, Vicky...) porque de todos he aprendido un poquito. Y a todos los integrantes de los laboratorios 101, 105 y 107, por los buenos momentos que hemos compartido y las “risas que nos hemos echado” a la hora de la comida en la 3ª planta.

También debo dar las gracias al Ministerio de Educación y Ciencia y al Ministerio de Ciencia e Innovación por su financiación mediante la concesión de la beca FPI BES-2007-16405 adscrita a los proyectos MAT2006-12386-C05-03 y ENE2009-14522-C05-05. Y cómo no, al resto de integrantes de estos proyectos pertenecientes a la Universidad Pública de Navarra, Universidad del País Vasco, Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla y Universidad de Sevilla.

También quiero dar las gracias a toda mi familia porque esta tesis que también es suya, porque me han inculcado el espíritu de trabajo, y superación; gracias a mamá, abuela, Fermín, Javi, Marian, Jorge, Marisa, Antonio, Elisa y Jordi. Y un recuerdo muy especial para mi padre, que vió orgulloso como iniciaba esta etapa, pero que no va a poder estar aquí para verla concluida y recoger los frutos de su esfuerzo.

Por último gracias a Toni, mi mejor amigo, mi compañero, mi consejero, y dentro de muy poco mi marido. Gracias por tu paciencia, tus consejos y los ánimos que siempre me has dado para seguir adelante. Gracias por luchar conmigo para sacar adelante esta tesis. Gracias por estar ahí todo este tiempo.

Índice

Índice general

1	Introducción	1
1.1	La crisis energética. Combustibles alternativos.....	1
1.2	Pilas de combustible.....	2
1.3	Producción y almacenamiento de hidrógeno.....	4
1.4	Reactores de microcanales.....	6
1.5	Obtención de Hidrógeno a partir de etanol.....	9
1.6	Oxidación parcial de etanol	13
1.6.1	Química del Proceso.....	13
1.6.2	Sistemas catalíticos	15
1.7	Reformado de etanol.....	20
1.7.1	Química del proceso.....	20
1.7.2	Sistemas catalíticos	22
1.8	Estabilidad de catalizadores y desactivación	29
1.8.1	Formación de coque	30
1.8.2	Sinterización.....	32
1.8.3	Envenenamiento de los centros activos.....	32
2	Objetivos y plan de trabajo.....	37
3	Oxidación Parcial de Etanol (OPE).....	43
3.1	Selección de catalizadores para OPE.....	43
3.2	Experimental.....	45

3.2.1	Síntesis de los catalizadores de OPE	45
3.2.2	Técnicas de caracterización de catalizadores	47
3.2.3	Ensayos catalíticos de OPE	49
3.3	Resultados.....	56
3.3.1	Caracterización de los catalizadores.....	56
3.3.2	Ensayos catalíticos de Oxidación Parcial	66
3.4	Conclusiones del estudio de la oxidación parcial	112
3.5	Implicaciones prácticas.....	115
4	Reformado con vapor de etanol (RE).....	119
4.1	Selección de catalizadores para RE.	120
4.2	Experimental.....	121
4.2.1	Síntesis de los catalizadores	121
4.2.2	Técnicas de caracterización de catalizadores	122
4.2.3	Ensayos catalíticos en RE	122
4.3	Resultados.....	127
4.3.1	Caracterización de los catalizadores.....	127
4.3.2	Ensayos catalíticos en reformado con vapor de etanol.....	137
4.4	Productividad del reactor de microcanales.	198
4.5	Conclusiones del estudio del reformado con vapor de etanol.	200
5	Conclusiones	209
5.1	Estudio de la oxidación parcial de etanol	210
5.2	Reformado de etanol.....	212
6	Abreviaturas	217
7	Bibliografía	223

Índice de figuras

Figura 1.	Esquema de funcionamiento de celda de combustible	3
Figura 2.	Prototipo de un reactor de microcanales.....	6
Figura 3.	Fotografías SEM de hilera de microcanales (A) y de la sección transversal de un microcanal.....	7
Figura 4.	Prototipo de microreactor diseñado dentro del proyecto MAT2006-12386-C05-03.	9
Figura 5.	Procesos para la obtención de hidrógeno a partir de etanol	10
Figura 6.	Esquema del reactor usado en OPE y RE	50
Figura 7.	Esquema de la instalación experimental usada en OPE	51
Figura 8.	Cromatógrafo de gases.	52
Figura 9.	Difractograma de rayos X de SiC.....	59
Figura 10.	Difractograma de rayos X de Pd/SmCe.....	61
Figura 11.	Difractograma de rayos X de Pt/Ce P y PtCe C.....	63
Figura 12.	Difractograma de rayos X de Pt/CeZr.....	65
Figura 13.	OPE en ausencia de catalizador (reacción homogénea).....	68
Figura 14.	OPE sobre catalizador Pd/SmCe.....	72
Figura 15.	OPE sobre catalizador Pt/CeZr.....	76
Figura 16.	OPE sobre catalizador Pt/Ce P.....	80
Figura 17.	Influencia de la concentración de oxígeno en OPE en catalizador Pt/Ce P.....	83
Figura 18.	Distribución de productos en OPE sobre catalizador Pt/Ce P a 325° C.....	86
Figura 19.	Vías reactivas preferentes en presencia de Pt/Ce P a 325° C.....	87
Figura 20.	Distribución de productos en OPE a 450° C sobre catalizador Pt/Ce P.....	88
Figura 21.	Vías reactivas preferentes en presencia de Pt/Ce P a 450°C.....	89

Figura 22.	Distribución de productos en OPE a 600° C sobre catalizador Pt/Ce P.....	90
Figura 23.	Influencia del método de síntesis en la OPE sobre catalizadores de Pt.....	93
Figura 24.	Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 325° C.....	95
Figura 25.	Influencia de la desactivación en el esquema reactivo sobre catalizador Pt/Ce P a 325° C.....	96
Figura 26.	Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 450° C.....	98
Figura 27.	Influencia de la desactivación en el esquema reactivo sobre catalizador Pt/Ce P a 450° C.....	99
Figura 28.	Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 600° C.....	101
Figura 29.	Influencia de T _R en la estabilidad del catalizador Pt/Ce P en la OPE.....	102
Figura 30.	Influencia de W/F en la estabilidad del catalizador Pt/CeZr en la OPE a 300° C.....	104
Figura 31.	Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores Pt/CeZr y Pt/Ce P	106
Figura 32.	Reactivación del catalizador.	109
Figura 33.	Esquema de la instalación experimental utilizada en RE.....	123
Figura 34.	Patrón de difracción de rayos X de Rh/SmCe.....	130
Figura 35.	Patrón de difracción de rayos X de NiLa/Al.....	132
Figura 36.	Patrón de difracción de rayos X de Pt/Ce P	134
Figura 37.	Patrón de difracción de rayos X de Pt/CeZr.....	136
Figura 38.	RE en ausencia de catalizador para agua:etanol = 3,6:1.....	138
Figura 39.	RE en ausencia de catalizador para agua:etanol = 6:1.....	139
Figura 40.	Vías reactivas preferentes en el RE en fase homogénea.....	140
Figura 41.	Influencia de la temperatura en el RE sobre catalizador Pt/Ce P.....	142
Figura 42.	RE sobre catalizador Rh/SmCe a 450° C.....	145

Figura 43.	Vías reactivas preferentes en el RE sobre Rh/SmCe.....	148
Figura 44.	RE sobre catalizador de Rh/SmCe a 400° C.....	147
Figura 45.	RE sobre catalizador de Pt/CeZr a 450° C.....	151
Figura 46.	Vías reactivas preferentes en el RE de etanol sobre Pt/CeZr a 450°C.....	151
Figura 47.	Tratamientos de recuperación	155
Figura 48.	Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) del catalizador Rh/SmCe usado en RE de etanol a 450°C.....	158
Figura 49.	RE sobre catalizador Pt/Ce P a 450° C.....	161
Figura 50.	Vías reactivas preferentes en el RE de etanol sobre Pt/Ce P a 450°C.....	162
Figura 51.	Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) del catalizador Pt/Ce P usado en RE de etanol a 450°C.....	164
Figura 52.	Influencia de la temperatura de reacción en la estabilidad del catalizador Pt/Ce P en el RE.....	170
Figura 53.	Influencia de la concentración de agua en la estabilidad del catalizador Pt/Ce P en RE a 700 °C.....	171
Figura 54.	RE sobre catalizador Rh/SmCe a 700° C.....	173
Figura 55.	RE sobre catalizador NiLa/Al 700° C.....	176
Figura 56.	Vías reactivas preferentes en el RE de etanol sobre NiLa/Al a 700° C.....	177
Figura 57.	RE sobre catalizador de Pt/Ce P a 700° C.....	179
Figura 58.	Vías reactivas preferentes en el RE de etanol sobre Pt/Ce P a 700° C.....	181
Figura 59.	Comparación de la distribución de productos en los catalizadores en el RE a 700° C.....	183
Figura 60.	Influencia del tiempo de residencia en el RE con catalizador Pt/Ce P a 700° C.....	186
Figura 61.	Estabilidad de catalizador Pt/Ce P en el RE a 700° C y W/F = 0,07 g cat•h/g etanol.....	187
Figura 62.	RE sobre CeO ₂ a 700° C.....	189

Figura 63.	Efecto del metal y del soporte en el RE a 700° C sobre catalizador Pt/Ce P.....	190
Figura 64.	Esquema reactivo global en el RE de etanol.....	192
Figura 65.	Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) del catalizador NiLa/Al usado en RE de etanol a 700° C.....	195

Capítulo 1
Introducción

1 Introducción

1.1 La crisis energética. Combustibles alternativos.

La energía que consumimos en nuestra vida cotidiana se obtiene mayoritariamente a partir de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón. Desafortunadamente, estas fuentes de energía son limitadas, por lo que se prevén problemas de abastecimiento a medio o largo plazo. Además, el uso de combustibles fósiles conlleva problemas medioambientales serios como la contaminación del aire o la emisión de gases con efecto invernadero. Es por esto que, desde hace algún tiempo, se están buscando formas limpias de energía, que permitan soportar el crecimiento económico global, y a la vez, reducir el impacto en la calidad del aire. Los esfuerzos se están centrando en las fuentes renovables, como la energía solar, la eólica, o la derivada de la biomasa. Sin embargo, estas fuentes de energía, presentan un carácter intermitente, lo que las convierte en fuentes no estables de energía.

El poder calorífico inferior (PCI) se refiere a la energía liberada durante la combustión, sin condensación del agua formada. Comparando el PCI de los combustibles más comunes, encontramos que el hidrógeno es el combustible con el mayor poder calorífico por unidad de masa, superior al de la gasolina o el del gas natural (ver Tabla 1). Se considera un combustible “limpio” ya que el único producto generado en su combustión es agua. Al no contener átomos de carbono, no genera CO_2 , uno de los gases que más contribuye al efecto invernadero. Tradicionalmente ha sido utilizado como combustible en cohetes y transbordadores espaciales, en forma líquida. Existe gran interés por utilizar el hidrógeno como combustible en otros sectores, como en la industria automovilística. Sin

embargo, la baja densidad del gas hace que la energía por unidad de volumen sea muy inferior a la que se consigue con otros combustibles tradicionales (Tabla 1). Es por ello, que se recurre a almacenar el hidrógeno a alta presión y muy baja temperatura, lo cual lleva asociado un alto coste económico.

	<i>Hidrógeno</i>	<i>Gasolina</i>	<i>Propano</i>	<i>Metano</i>
<i>Poder calorífico inferior (kJ/g)</i>	120	43	46	50
<i>Densidad energética gas (MJ/Nm³)</i>	10,8	-	92,5	35,8
<i>Densidad energética líquido (MJ/l)</i>	8,5	31,5		

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno frente a otros combustibles [1,2].

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Sin embargo, en la Tierra se encuentra combinado con otros elementos, principalmente formando agua. Esto significa que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, por tanto no puede considerarse una fuente de energía. En una estrategia energética a largo plazo, el hidrógeno desempeña un rol importante como “portador de energía”. Esto significa que almacena y transporta energía desde su lugar de generación hasta el punto de aprovechamiento, de un modo similar a electricidad. El valor añadido del hidrógeno como vector energético respecto a la electricidad está en su capacidad de ser almacenado. La ventaja es que ambos son interconvertibles: el hidrógeno puede convertirse en electricidad y viceversa.

1.2 Pilas de combustible.

La conversión de hidrógeno en electricidad se consigue gracias a las pilas de combustible, también denominadas celdas de combustible o fuel cells (en inglés). Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química que contiene un combustible en electricidad. Estos dispositivos tienen un rendimiento superior a los motores

térmicos convencionales, ya que no se encuentran sometidos a las limitaciones propias del ciclo de Carnot. En la práctica, las pilas de combustible consiguen rendimientos próximos al 40-60%, aunque los rendimientos potenciales están en torno al 80%. En principio cualquier compuesto químico susceptible de oxidación y reducción química, que pueda alimentarse de forma continua a la pila, puede utilizarse como combustible y oxidante, respectivamente. Los más utilizados hasta el momento son el hidrógeno (combustible) y el oxígeno (oxidante).

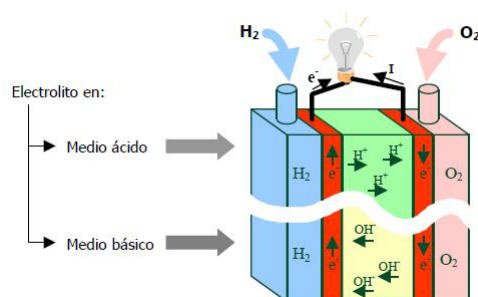


Figura 1. Esquema de funcionamiento de celda de combustible [2]

Una pila de combustible está formada por la unión en serie de varias celdas individuales (Figura 1). Cada una de las celdas consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) donde se producen respectivamente la oxidación de hidrógeno y la reducción del oxígeno. En el medio hay un electrolito que permite el intercambio de iones. El tipo de electrolito que usa cada pila es el criterio más utilizado para la clasificación de las mismas (ver Tabla 2). Cada celda se une a la siguiente mediante una placa bipolar que además capaz de canalizar los gases. La circulación de electrones por un circuito externo, completa las reacciones, generando electricidad.

La gama de potencia suministrada es muy amplia. Esto permite la utilización de las pilas de combustible en aplicaciones tan diversas como

dispositivos portátiles, vehículos de transporte o plantas estacionarias de producción de energía eléctrica.

<i>Pila</i>		<i>Temperatura de operación (°C)</i>	<i>Aplicaciones</i>
<i>PEM</i>	<i>Poliméricas</i>	<i>60-100</i>	<i>Transporte, electrónica, electricidad</i>
<i>DMFC</i>	<i>Metanol</i>	<i>60-100</i>	<i>Electrónica, transporte</i>
<i>AFC</i>	<i>Alcalinas</i>	<i>90-100</i>	<i>Espacio y militar</i>
<i>PAFC</i>	<i>Ácido Fosfórico</i>	<i>175-200</i>	<i>Transporte y electricidad</i>
<i>MCFC</i>	<i>Carbonatos fundidos</i>	<i>600-1000</i>	<i>Electricidad</i>
<i>SOFC</i>	<i>Óxidos sólidos</i>	<i>600-1000</i>	<i>Electricidad</i>

Tabla 2. Clasificación de las pilas combustible [2]

1.3 Producción y almacenamiento de hidrógeno.

En condiciones normales el hidrógeno se presenta como un gas (H_2), incoloro, inodoro e insípido. Desafortunadamente, la mayoría del hidrógeno disponible en la Tierra se encuentra combinado con otros elementos, formando agua, hidrocarburos o hidruros, entre otros. Existen diferentes procesos para obtener hidrógeno de estos compuestos [3,4].

Probablemente la fuente de hidrógeno más abundante en la Tierra es el agua. La descomposición térmica directa de la molécula de agua en H_2 y O_2 requiere temperaturas por encima de $1800^\circ C$. Esto supone un problema ya que muy pocos materiales soportan tales condiciones. El método termoquímico permite la ruptura de la molécula de agua a menor temperatura usando una serie de ciclos químicos intermedios. Desafortunadamente, los compuestos involucrados suelen ser tóxicos y corrosivos. La aplicación de una corriente eléctrica (electrólisis) es otra opción que permite romper la molécula de agua. El proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica produciendo hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo. Se puede realizar a temperaturas más moderadas que las utilizadas para la descomposición directa, pero con un elevado coste

económico y energético. Estos problemas se pueden resolver usando como fuente de energía la luz solar (fotólisis), aunque el proceso no está aún muy desarrollado [5].

Para extraer el hidrógeno de los hidrocarburos se utilizan procesos de reformado, pirólisis o gasificación. Todos ellos implican un alto consumo energético y la emisión de grandes cantidades de CO₂. A pesar de ello, el reformado con vapor de metano es el proceso más utilizado a gran escala para la obtención de hidrógeno [6, 7].

El hidrógeno también puede obtenerse de forma “renovable” a partir de biomasa. La vía más directa es la gasificación de desechos agrícolas y forestales o residuos urbanos. Se procura seleccionar recursos cuyo uso no interfiera directamente con la alimentación humana. La corriente gaseosa generada suele llevar cantidades importantes de CO. Este gas resulta un veneno, incluso a bajas concentraciones, para los electrocatalizadores de las celdas de membrana polimérica (PEM), las más comunes en las pilas de combustible. Se hace necesario, por tanto, una etapa de limpieza de la corriente de gas generado antes de alimentarla a la pila.

Además de su obtención, el principal problema para el establecimiento de una economía basada en el hidrógeno, es su dificultad para almacenarlo y transportarlo [5,8]. El hidrógeno es un gas muy ligero, que requiere presiones superiores a 200 bar para su almacenamiento. El consumo energético necesario para lograr esas presiones es elevado, aunque no tanto como el que demanda la licuefacción. Para conseguir hidrógeno líquido se necesitan temperaturas de -253° C a presión ambiente.

En las últimas décadas se está trabajando intensivamente en el desarrollo de procesadores de combustible “in situ” que permitan utilizar

otros combustibles más fáciles de transportar y almacenar como fuentes de hidrógeno. De esta forma la producción del hidrógeno tiene lugar en el mismo lugar de consumo (viviendas, hospitales, vehículos...etc). Se trata de una forma indirecta de almacenamiento de H_2 , que a diferencia de las tecnologías anteriores, permite almacenarlo en condiciones moderadas de temperatura y de presión. Materias primas como metano, propano, butano, octano, metanol, etanol, dimetiléter y diesel pueden ser utilizadas como fuentes de hidrógeno.

1.4 Reactores de microcanales

Una de las aplicaciones más interesantes de las pilas de combustible es la alimentación de aparatos portátiles como teléfonos móviles u ordenadores portátiles. Esto requiere todo el dispositivo sea compacto, ligero, móvil y de operación flexible, y descarta la utilización de reactores tradicionales para la obtención del hidrógeno que alimenta las pilas. Recientemente se ha desarrollado un nuevo concepto de reactor microestructurado, denominado reactor de microcanales, como el que se muestra en la (Figura 2).

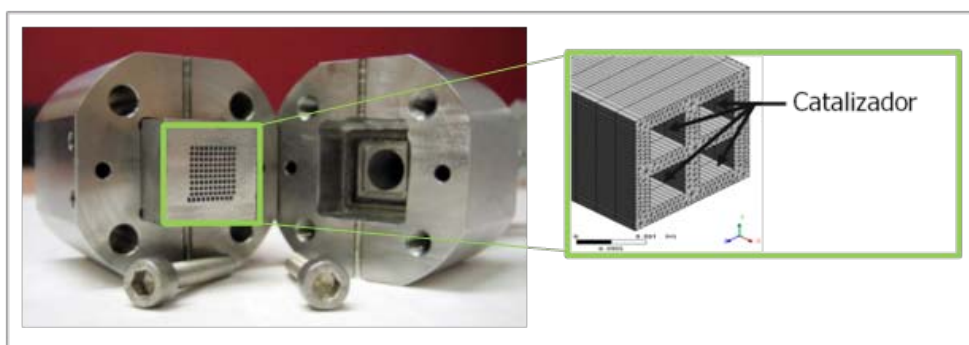


Figura 2. Prototipo de un reactor de microcanales.

La unidad básica está formada por un bloque compacto con canales paralelos de muy pequeño tamaño (anchura menor de 1mm). En estos reactores, el catalizador se encuentra recubriendo las paredes interiores del canal (Figura 3).

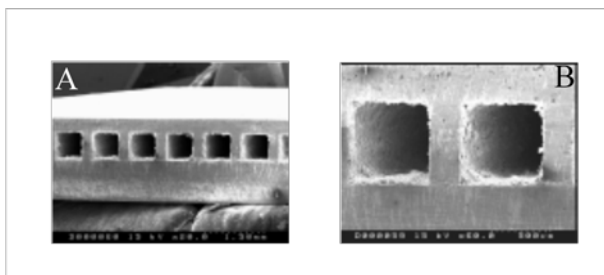


Figura 3. Fotografías SEM de hilera de microcanales (A) y de la sección transversal de un microcanal (B). [18]

El tamaño de los microcanales es demasiado grande como para influir en la química del proceso, pero permite intensificar los fenómenos de transferencia de materia y energía, dando lugar a una serie de ventajas sobre los reactores tradicionales [9-17]. Debido a las pequeñas dimensiones del canal, se disminuyen considerablemente los gradientes de temperatura, concentración, densidad o presión. Por este motivo, es más fácil controlar las condiciones de proceso que permiten obtener mejores rendimientos o evitan la formación de subproductos. A la vez, el aumento de la razón superficie-volumen, se traduce en una mayor velocidad de transferencia de masa y energía.

Otra ventaja importante de los reactores de microcanales es la flexibilidad de producción que ofrecen. Para conseguir un aumento de la capacidad, basta con añadir un mayor número de canales trabajando en paralelo. De igual modo, si se quiere disminuir la producción, basta con bloquear una parte de los microcanales. Como los resultados de un reactor

individual no se ven afectados por la presencia de los demás, no presentan problemas para el cambio de escala.

Por último señalar que este tipo de reactores son más seguros que los reactores tradicionales. El volumen del microcanal es muy inferior al volumen de un reactor convencional lo que se traduce en menor cantidad de gas acumulado. En caso de existir problemas de operación, se localizan en un canal en concreto, que puede ser aislado sin afectar a los demás.

El problema en los reactores micro-estructurados reside en que el catalizador se encuentra recubriendo las paredes de los microcanales. En este caso no es factible cambiar el catalizador una vez se ha desactivado. Por este motivo es imprescindible que la fase activa depositada sobre los canales sea estable en el tiempo o en caso contrario fácilmente regenerable.

1.4.1.1 Diseño del Reactor de microcanales

En bibliografía existen diversos diseños de microreactores [9-17]. Dentro del proyecto del plan nacional de I+D+i MAT2006-12386-C05-03, en cuyo marco se desarrolla esta tesis, se ha optimizado un reactor de microcanales como el que se muestra en la Figura 4 [18]. Consiste en un bloque compacto (20 x 20 x 44 mm) con un total de 100 canales rectangulares cuyas dimensiones son 0,7 x 0,7 x 20 mm. El objetivo final de esta tesis será desarrollar un catalizador eficiente para la producción de hidrógeno a partir de etanol que pueda ser utilizado como recubrimiento de las paredes de los microcanales de este reactor.



Figura 4. Prototipo de microreactor diseñado dentro del proyecto MAT2006-12386-C05-03 [18].

1.5 Obtención de Hidrógeno a partir de etanol.

Entre todas las fuentes de hidrógeno, el etanol es un candidato idóneo, ya que es un combustible líquido y por tanto fácil de manejar y almacenar. Además, puede obtenerse de forma renovable a partir de biomasa, por lo que no se prevén problemas de abastecimiento [19]. Es más, en algunos países ya existe una red de distribución de etanol porque se utiliza como combustible en automóviles, lo que facilitaría una eventual implantación de su uso.

El etanol es un líquido incoloro, volátil e inflamable con un fuerte olor característico, cuyas propiedades físicas están determinadas por la presencia del grupo hidroxilo y su corta cadena de carbono. Es un solvente muy versátil, miscible con agua y con muchos solventes orgánicos.

La obtención de hidrógeno a partir de etanol, es posible a través de tres vías reactivas: reformado con vapor de agua, oxidación parcial o reformado oxidativo [19]. Los procesos se diferencian en la alimentación introducida al sistema y la química del proceso (Figura 5).

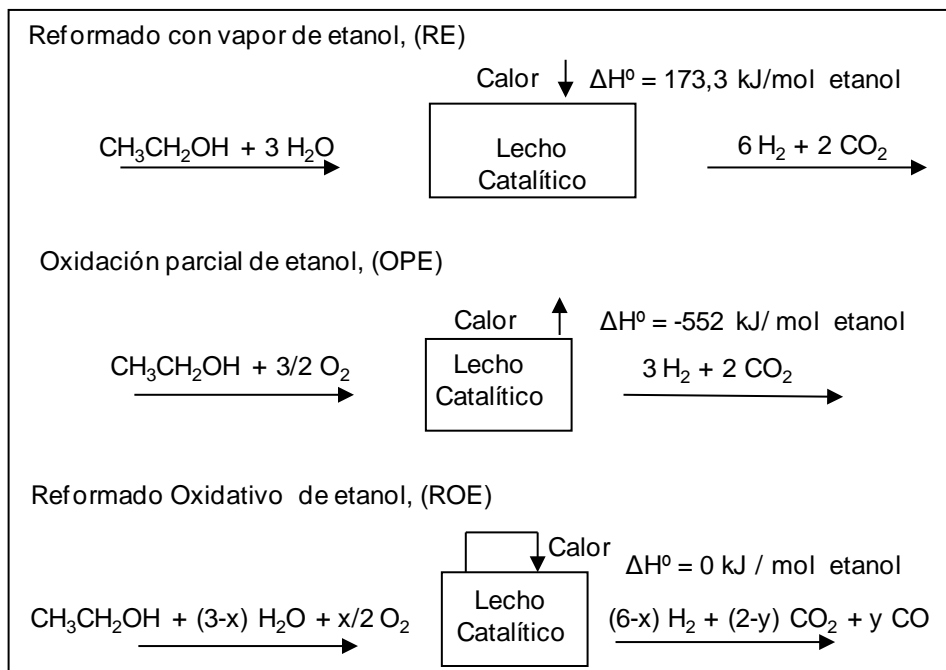


Figura 5. Procesos para la obtención de Hidrógeno a partir de etanol.

En el reformado con vapor (RE), etanol y agua reaccionan sobre un catalizador capaz de romper el enlace C-C, para producir una mezcla de hidrógeno y CO_2 . Mediante este proceso se pueden obtener hasta 6 moles de hidrógeno por mol de etanol. La reacción es muy endotérmica ($\Delta H^\circ_{298 \text{ K}} = 173,3 \text{ kJ/mol etanol}$) y requiere temperaturas relativamente altas (300 - 800° C) para obtener conversiones significativas.

Si bien la estequiometría de la reacción determina una razón molar agua-etanol de 3 a 1, se pueden usar proporciones bastante superiores de agua, incluso 20:1. Esto supone una ventaja, ya que permite utilizar el bio-

etanol procedente de la fermentación de biomasa, con proporción agua-etanol de 13:1, sin necesidad de destilar. No obstante, el reformado de etanol presenta ciertos inconvenientes; en primer lugar, se trata de una reacción endotérmica. Esto hace necesario un aporte externo de energía, mayor aún si se usa exceso de agua en la alimentación (como es el caso del bioetanol sin destilar). Otro problema importante que surge es el elevado contenido de CO que generalmente lleva la corriente de productos. Este gas es un veneno para los electrocatalizadores de las celdas PEM, siendo imprescindible una etapa posterior de limpieza para la eliminación de CO hasta niveles inferiores a ppm [7].

La oxidación parcial de etanol (OPE) consiste en la reacción entre etanol y oxígeno (o aire) para producir hidrógeno y CO₂. Mediante la OPE se puede obtener hasta 3 moles de hidrógeno por mol de etanol reaccionado. Si bien el rendimiento de este proceso es bastante inferior al del reformado con vapor, la oxidación parcial es una reacción exotérmica, $\Delta H^{\circ}_{298K} = -552$ kJ/mol etanol) lo que supone una serie de ventajas sobre el reformado con vapor: no es necesario un aporte externo de energía, por lo que el sistema se vuelve más compacto al no necesitar un sistema de calefacción acoplado, y es posible trabajar a temperaturas considerablemente inferiores a las utilizadas en RE, entre 200 y 600° C.

El reformado oxidativo o reformado autotérmico de etanol (ROE) trata de aprovechar el calor desprendido durante la reacción de oxidación parcial para aportarlo a la de reformado con vapor de etanol. La alimentación consiste en una mezcla de agua, etanol y oxígeno cuyas concentraciones pueden ajustarse correctamente para conseguir que la entalpía neta de la reacción sea cero.

A priori, el reformado oxidativo de etanol parece el proceso más ventajoso puesto que no necesita un aporte externo de calor, si se ajustan correctamente las concentraciones de agua, etanol y oxígeno. Sin embargo, es difícil de controlar las condiciones de trabajo para una operación en estado estacionario.

La oxidación parcial de etanol es una reacción exotérmica. Esto significa que el proceso es más rápido, y el reactor a utilizar puede ser más pequeño que los usados para RE. Además en la OPE, solamente se necesitan dos reactivos: etanol y oxígeno, y este último se puede sustituir por aire tomado directamente de la atmósfera. Este hecho resulta muy interesante cuando se trata de obtener hidrógeno para alimentar celdas de combustible destinadas a aplicaciones portátiles. En este tipo de dispositivos se buscan diseños lo más compactos y ligeros posibles. En este sentido, el hecho de necesitar un único depósito para reactivos, en vez de dos, supone una ventaja importante respecto al RE. Por otro lado, la presencia de aire u oxígeno en el sistema reduce el riesgo de formación de residuos carbonosos sobre la superficie de catalizador, manteniendo la actividad del mismo durante más tiempo. Esto resulta fundamental cuando se opera con reactores de microcanales, donde no es posible sustituir el catalizador una vez desactivado.

De los tres métodos, el reformado de vapor es el que presenta un mayor rendimiento de hidrógeno, (6 moles por mol de etanol reaccionado). Sin embargo, es un proceso muy endotérmico que requiere el aporte de una gran cantidad de calor. Esto lo convierte en un sistema de cinética lenta, siendo necesario utilizar reactores más grandes y tiempos de residencia más largos que en OPE.

1.6 Oxidación parcial de etanol

1.6.1 Química del Proceso

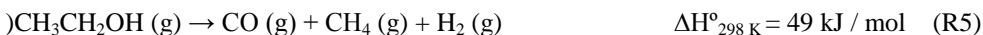
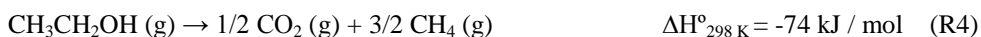
La oxidación parcial de etanol (OPE) es una reacción entre etanol y oxígeno que produce una mezcla de H_2 y CO_2 (R1)



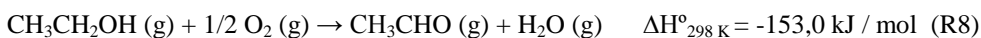
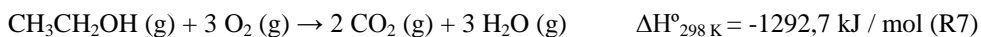
Si la concentración de oxígeno no es suficiente, se produce CO (R2)



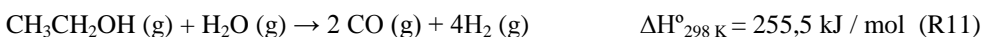
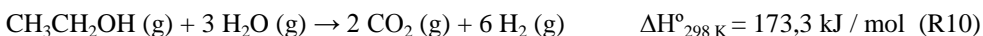
A pesar de la aparente simplicidad de la estequiometría, el sistema reactivo es complejo y existen numerosas reacciones que ocurren simultáneamente, dando como resultado un menor rendimiento a hidrógeno [19]. Algunas de estas reacciones son la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, la descomposición en CO_2 y CH_4 o en H_2 , CO y CH_4 o la deshidratación a etileno



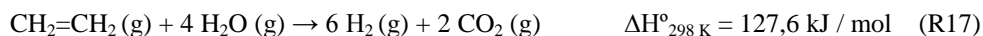
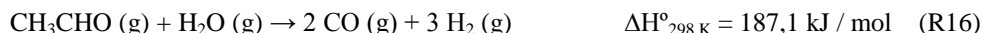
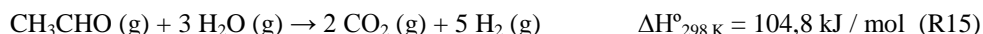
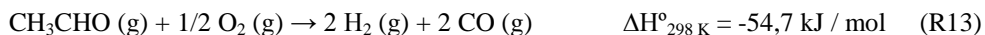
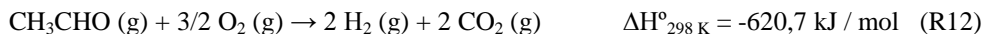
La presencia de oxígeno favorece las reacciones de oxidación (R7) a (R9).



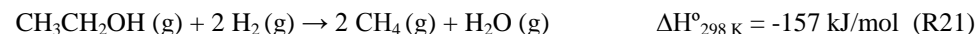
La presencia de agua en el sistema reactivo puede dar lugar a reacciones de reformado (R10) y (R11).



Los productos primarios formados en estas reacciones competitivas, como acetaldehído y metano pueden, a su vez, experimentar oxidación parcial, reformado, u otras reacciones y producir más H₂, CO y CO₂ (R12) a (R19)



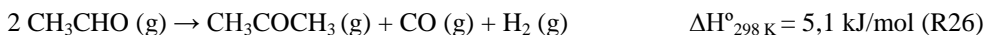
El hidrógeno formado puede, a su vez, oxidarse o dar lugar a hidrogenaciones a



Además, H₂, CO y CO₂ están relacionados mediante equilibrio de desplazamiento de gas de agua, en inglés water gas shift WGS, (R25)



La condensación de acetaldehído puede dar lugar a la formación de acetona (R26)



Por último, es necesario mencionar las reacciones de formación de coque, bastante frecuentes y principal causa de la desactivación del catalizador a .





1.6.2 Sistemas catalíticos

Existen muy pocos estudios publicados sobre la oxidación parcial de etanol, apenas se puede citar una veintena de trabajos relativos a esta reacción [20-40]. Esto se debe a que, hasta hace relativamente poco tiempo, todos los esfuerzos por obtener hidrógeno a partir de etanol se centraban en el reformado con vapor.

Además de escasos, los resultados de estos trabajos son parciales, confusos, y en algunos casos, contradictorios; un dato a tener en cuenta es que muy pocos artículos detallan la conversión de oxígeno. Sin embargo, la presencia o no de este reactivo en el sistema puede resultar determinante para la formación de hidrógeno. Esto permitiría aclarar por qué en algunos casos es posible obtener hidrógeno a 200 °C y en otros, no se detecta hasta superados los 500° C. Algo similar ocurre con la cantidad de agua formada. Muchos trabajos sobre OPE proporcionan resultados de selectividad a los productos de interés sin tener en cuenta el agua. Sin embargo, este producto supone en la mayoría de las ocasiones hasta el 50% del volumen total de productos obtenidos.

En general, los sistemas catalíticos ensayados en oxidación parcial de etanol son los mismos que proporcionaban buenos resultados en reacciones similares, como la oxidación parcial de metanol o el reformado con vapor de etanol. La mayoría de los catalizadores de OPE contienen uno o varios metales (Pt, Pd, Rh, Co, Ni), soportados en óxidos con propiedades redox (CeO_2 , ZrO_2 , y similares).

Noronha y col. es el grupo con más publicaciones respecto a esta reacción [20-29]. Las primeras datan de 2005 y ellas se muestran resultados muy vagos y confusos. El catalizador de Pt/CeO₂ ha sido estudiado con mayor profundidad [20-22]. A 300° C los autores explican que es muy estable (aunque en apenas dos horas, la actividad cae más de un 10%) y permite obtener 0,7 a 0,8 moles de hidrógeno por mol de etanol. Cabe esperar que si la conversión disminuye durante las primeras horas de reacción, la selectividad a hidrógeno experimente el mismo comportamiento, pero no se menciona este punto. Como productos secundarios se obtienen acetaldehído, metano, CO y CO₂, aunque no se dan datos cuantificables de cada uno de ellos. Tampoco se detalla la conversión de oxígeno a esta temperatura [20].

Analizando la influencia del soporte con catalizadores de platino a 300° C observan que el que está soportado en alúmina no produce hidrógeno [21]. En cambio, los soportados en óxidos de cerio y zirconio consiguen una selectividad de 0,7-0,8 mol hidrógeno por mol de etanol reaccionado. En cuanto a los productos carbonados, los catalizadores con soportes ácidos como la alúmina originan mayoritariamente ácido acético. Por el contrario, los catalizadores con soporte con propiedades redox, ceria o zirconia, producen acetaldehído o metano. La proporción entre estos dos productos está relacionada con la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) del soporte. Con valores bajos de OSC, se favorece la formación de especies etoxi que se desorben como acetaldehído. Valores altos de OSC favorecen la formación de especies acetato, dando lugar a metano y CO₂.

En publicaciones más recientes los mismos autores han analizado el comportamiento de varios catalizadores de platino, paladio, rodio y rutenio soportados en óxidos de cerio, zirconio e itrio, a temperaturas comprendidas

entre 200-800°C [23-27]. Los resultados obtenidos son muy similares entre sí. La conversión de etanol aumenta con la temperatura de reacción hasta 500-600°C, donde se alcanza conversión total. Todos los catalizadores necesitan una temperatura mínima para producir hidrógeno: 400°C para el Pt/CeO₂, Rh/CeO₂ y Pd/CeO₂ y 500°C para Pd/Y₂O₃ y Ru/Y₂O₃. Superada esta temperatura mínima, la selectividad de hidrógeno aumenta con la temperatura. El catalizador más selectivo a hidrógeno es el Ru/Y₂O₃, aunque los demás consiguen resultados bastante parecidos. Lamentablemente los autores no detallan datos que permitan calcular el rendimiento, únicamente expresan distribución de productos, sin especificar si ésta es másica o molar.

A excepción del Rh/CeO₂, todos los catalizadores ensayados forman agua, acetaldehído y CO₂ a temperaturas inferiores a 500 °C. A partir de esa temperatura disminuyen las selectividades de acetaldehído y agua a la vez que aumentan las de hidrógeno y CO. Además, se obtienen pequeñas cantidades de metano. Con el catalizador Rh/CeO₂ no se detectan ni acetaldehído ni metano entre los productos de reacción. Los autores atribuyen esta diferencia al mecanismo de reacción; en los catalizadores de platino, el etanol se adsorbe dando lugar a especies etoxi que son deshidrogenadas produciendo acetaldehído. En los catalizadores de rodio, las especies etoxi se deshidrogenan dando lugar a un ciclo intermedio de cinco átomos de carbono, muy estable, que se descompone a altas temperaturas dando CO o CO₂.

Existen muy pocas publicaciones sobre la estabilidad de los catalizadores. El catalizador de Co/CeO₂ experimenta una rápida desactivación a 500° C [28]. Esta se manifiesta por una disminución de la selectividad a hidrógeno y CO, a la vez que aumentan las de CO₂ y acetaldehído. Los autores omiten la cantidad de agua formada en sus

resultados. Sin embargo, este producto es el que se obtiene en mayor proporción a 500° C con otros catalizadores en OPE. Esto hace que los datos aportados sean parciales, y no permite comprobar el alcance de la desactivación.

Similares resultados se obtuvieron con un catalizador de platino soportado en un óxido mixto de cerio y zirconio en un ensayo realizado en las mismas condiciones [29]. Este catalizador muestra una disminución de la conversión de etanol. La selectividad a hidrógeno muestra un comportamiento paralelo, pasando de 20 a 0 %, en apenas una hora. Al mismo tiempo aumentan las selectividades de acetaldehído y CO₂.

Otros grupos de investigadores han publicado resultados interesantes en OPE. G. Lu y col. [30], han trabajado con catalizadores másicos de hierro y níquel a 300° C. Los autores concluyen que el catalizador con el que se obtiene una mayor selectividad a hidrógeno (1,2 mol de H₂ por mol de etanol convertido) tiene un 50% de Fe y 50% de Ni. De su estudio se deduce que un aumento en la concentración de oxígeno favorece la formación de hidrógeno. Este comportamiento se mantiene hasta que se alcanza el valor estequiométrico (1,5 moles de oxígeno por mol de etanol); superado éste, el exceso de oxígeno da lugar a la formación de agua, en detrimento del hidrógeno.

Wang y col. han estudiado la OPE con catalizadores de platino soportados en alúmina y zirconia, obteniendo hidrógeno a temperaturas tan bajas como 100-200° C. Su trabajo se centra en analizar la influencia de la razón molar etanol-oxígeno en la alimentación, sobre la selectividad a H₂. Los resultados obtenidos, publicados en dos artículos [31-32], muestran incoherencias importantes sobre la selectividad a H₂ a 100° C para una razón

de concentraciones de etanol y oxígeno próxima a 1, que dependiendo del artículo consultado es 5 o 100 %. Este hecho dificulta la posibilidad de extraer conclusiones respecto al trabajo de estos investigadores. No obstante, parece claro que el catalizador con Al_2O_3 produce cantidades importantes de CO (selectividad 60%), mientras que el de ZrO_2 no es selectivo a este producto. Asimismo, de sus resultados se desprende que la selectividad de hidrógeno es mayor cuanto menor es la cantidad de oxígeno en la alimentación, dato que está en contraposición con los estudios publicados anteriormente por Lu y col. [30]. No obstante, cabe señalar que ninguno de los autores indica el grado de conversión de oxígeno, que podría condicionar la selectividad observada.

Schmal y col. obtuvieron conversión completa de oxígeno a 200° C, y de etanol a 300° C, en la OPE con un catalizador de cobre soportado en óxido de niobio [33]. Detectan hidrógeno a 200° C, temperatura a la que se agota el oxígeno alimentado. Los productos mayoritarios son hidrógeno y CO_2 aunque obtienen cantidades importantes de CO, metano, ácido acético y acetaldehído. A 500° C, con cantidades estequiométricas de etanol y oxígeno en la alimentación, la corriente de productos lleva un 50 % molar de hidrógeno.

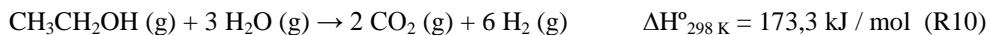
Estos mismos autores ensayaron monolitos de cobalto y cobre en la OPE, obteniendo principalmente acetaldehído a temperaturas inferiores a 500° C [34-35]. Un aumento de la temperatura favorece la formación de metano, CO e hidrógeno. A 770° C se obtienen selectividades a hidrógeno en base seca del 27,6 % para el monolito de cobalto y del 11,5 % para el de cobre. Con níquel como metal activo se obtienen cantidades importantes de etileno y un rendimiento a hidrógeno significativamente menor [36].

Idriss y col. analizaron las posibles reacciones del etanol sobre superficies metálicas, en especial la oxidación parcial [37-39]. De sus estudios se deduce que un aumento de la temperatura de reacción y de la concentración de oxígeno en la alimentación favorece la producción de hidrógeno. El catalizador más selectivo a este producto es una composición bimetalica de rodio y platino con soporte de óxido de cerio. Con este catalizador se obtiene una corriente gaseosa con un 20,3 % de hidrógeno a 700° C, usando una razón etanol: oxígeno de 1:2, pero estos datos son parciales, ya que los cálculos están realizados en base seca. Nuestros ensayos demostrarán que el agua es uno de los productos principales de la reacción. Estos investigadores reportaron que a bajas temperaturas los productos principales de reacción eran acetaldehído y CO₂. Para temperaturas superiores a 300° C obtuvieron CO₂, CO y metano. Shen y col. [40] obtuvieron resultados similares con un catalizador de iridio soportado en óxido de cerio

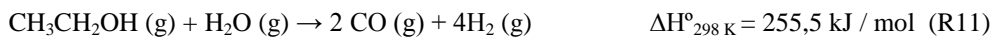
1.7 Reformado de etanol.

1.7.1 Química del proceso

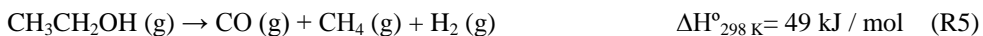
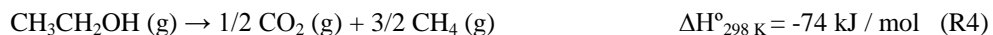
El reformado de etanol (RE) es una reacción química entre etanol y vapor de agua que produce una mezcla gaseosa de H₂ y CO₂ (R10)



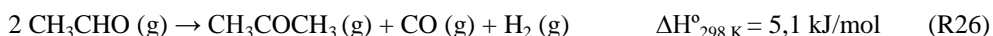
Se trata de una reacción muy endotérmica por la que se pueden obtener hasta 6 moles de hidrógeno por cada mol de etanol. Sin embargo, las condiciones de trabajo pueden dirigir la reacción hacia la formación de CO, disminuyendo el rendimiento a 4 moles de H₂ por mol de etanol (R11).



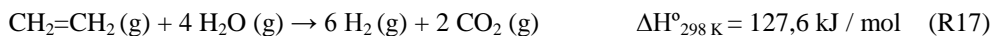
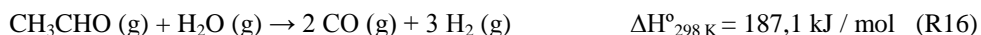
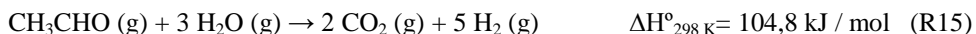
Las reacciones implicadas en reformado de etanol son muy similares a las descritas en oxidación parcial de etanol, exceptuando aquellas vías que usaban oxígeno como reactivo. El etanol puede seguir muchos caminos reactivos no deseados, dando lugar a la formación de subproductos como acetaldehído (R3), metano (R4) y (R5) o etileno (R6), entre otros.



El etileno y el acetaldehído son productos intermedios importantes que se forman durante la reacción a bajas temperaturas, mucho antes, incluso, de la formación de H_2 , CO y CO_2 por las reacciones (R10) y (R11). El etileno está relacionado con la formación de depósitos de coque, responsables de la desactivación del catalizador; el acetaldehído puede descomponerse en metano y CO (R14) o condensarse para producir acetona (R26).



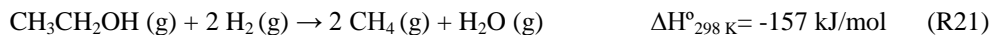
Una ventaja del reformado con vapor de etanol es que al utilizar agua como reactivo, están muy favorecidas las reacciones de reformado (R15) - (R17) y (R33),.



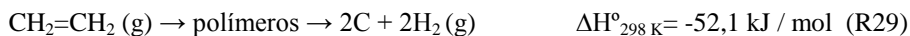
y desplazamiento de gas de agua (R25)



El resultado final es un mayor rendimiento a CO, CO₂ e hidrógeno. El hidrógeno formado puede a su vez, dar lugar a reacciones de hidrogenación (R21) a (R24)



La formación de coque sobre la superficie del catalizador es muy común en RE. La formación de depósitos carbonosos sigue los mismos mecanismos que en la oxidación parcial de etanol



1.7.2 Sistemas catalíticos

Al contrario que con la oxidación parcial, el reformado con vapor de etanol ha sido estudiado ampliamente, como lo demuestra la gran cantidad de publicaciones [41-264] y revisiones [265-266] existentes en este campo. Tanto la actividad del catalizador, como la distribución de productos, dependen del metal usado como fase activa, de la presencia de aditivos y de las características del soporte. Además, el uso de distintos precursores o diferentes métodos de síntesis afectan a propiedades fundamentales del catalizador que determinan su actividad final. Este es el caso de las fases cristalinas del metal y del soporte, el área superficial, el tamaño de partícula, la dispersión o las interacciones catalizador-soporte [41-42].

Los sistemas catalíticos explorados son muy variados; una revisión de la bibliografía muestra que la mayoría están basados en metales de transición como níquel, cobalto o cobre, o en metales nobles como rodio, platino o rutenio. En general, los catalizadores de rodio y níquel consiguen la mayor conversión de etanol y los mejores rendimientos a hidrógeno. Esto se debe a una diferencia de reactividad del etanol con las distintas superficies metálicas. La molécula de etanol se adsorbe sobre la superficie metálica del catalizador en forma de especies etoxi [38-39, 43-44]. Sobre las superficies de rodio y níquel, las especies etoxi forman un intermedio cíclico que favorece la ruptura eficaz del enlace C-C [45]. En el resto de superficies metálicas estudiadas, no se forma esta especie cíclica intermedia.

El soporte también desempeña un papel fundamental en la actividad final del catalizador. La alúmina es el soporte más utilizado para catalizadores de RE. Sin embargo, debido a su carácter ácido favorece la deshidratación de etanol a etileno (R6). Este producto es precursor de coque, uno de los causantes de la desactivación del catalizador [46-47]. Por otro lado, los soportes básicos, como el ZnO y el MgO promueven la deshidrogenación de etanol a acetaldehído (R3), lo que afecta negativamente a la selectividad de hidrógeno [46], ya que esta reacción produce un mol de hidrógeno por mol de etanol, frente a los seis que se pueden obtener mediante reformado de etanol (R10).

Más ventajas presentan los soportes con propiedades redox, como el CeO₂ y el ZrO₂. Estos óxidos inhiben la deshidratación de etanol a etileno y además favorecen la reacción de desplazamiento de gas de agua (R25) lo que incrementa el rendimiento a hidrógeno y dióxido de carbono [48-49]. Al mismo tiempo, estos óxidos tienen capacidad para almacenar oxígeno. Esto permite una cierta transferencia de oxígeno desde el soporte al metal, que

contribuye a eliminar los precursores de los depósitos de carbón formados. De este modo, el catalizador permanece estable durante más tiempo [40, 50-52]. Además, algunos estudios demuestran que el CeO_2 favorece la dispersión de metales como el platino y previene la sinterización de las partículas de metal [53]. Los óxidos mixtos de cerio y zirconio presentan mejores propiedades que sus correspondientes óxidos simples, debido a la mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno.

En los siguientes apartados se describen brevemente los sistemas catalíticos que mejores resultados han obtenido en ensayos de reformado con vapor de etanol.

1.7.2.1 Catalizadores de níquel, cobre y cobalto

Las investigaciones en el desarrollo de catalizadores de níquel han sido bastante fructíferas. Es el metal que reúne un mayor número de publicaciones [45-135]. Se trata de un metal muy activo en la ruptura de los enlaces C-C y O-H y además es bastante más económico que el rodio y otros metales nobles [56-57].

El catalizador más simple, y por tanto más investigado es $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [58-66]. Se ha analizado la influencia del método de síntesis y de la carga de níquel en la actividad final [58]. El catalizador preparado por coprecipitación con un 15 % en peso de níquel, consigue el mejor rendimiento a hidrógeno (4 moles por mol de etanol). A 500°C , el esquema reactivo sugiere que se inicialmente se forman acetaldehído y etileno. Estos productos reaccionan posteriormente para formar CO , CO_2 , metano e hidrógeno. La composición final del gas está determinada por reformado de vapor del metano [59].

Los catalizadores soportados en alúmina generalmente sufren desactivación [60-61]. Algunos autores han intentado compensar el carácter ácido del soporte con la adición de diferentes cationes básicos, como calcio o magnesio [67-71], obteniendo menor formación de coque.

También se han investigado ampliamente soportes básicos como el MgO y ZnO [72-78]. Frusteri y col. reportaron una selectividad a hidrógeno superior al 95% a 650° C con un catalizador de Ni/MgO [72]. Este catalizador también experimenta una ligera desactivación, si bien la naturaleza básica del MgO disminuye la formación de coque frente al uso de otros soportes, como el CeO₂ [73].

Comparado con soportes como Al₂O₃ y MgO, el La₂O₃ mejora el funcionamiento catalítico y la estabilidad de los catalizadores de Ni [79]. Este comportamiento se debe a la formación de oxicarbonatos de lantano que reaccionan con el carbón depositado sobre la superficie del catalizador y previenen la desactivación del mismo. Los autores publican selectividad a hidrógeno del 90 % a 750° C. Otros estudios corroboran estos resultados [79-88].

Los catalizadores de níquel dopados con un segundo metal, resultan más activos y selectivos a hidrógeno. La combinación más estudiada ha sido níquel-cobre [136-151]; El cobre favorece la reacción de WGS (R25) y facilita las reacciones de deshidrogenación [152]. Cada metal desempeña un papel diferente. Por ejemplo, en el sistema, Cu/Ni/K/Al₂O₃, el cobre es el agente activo que promueve una rápida deshidrogenación de etanol a acetaldehído. El níquel facilita la ruptura del enlace C-C del acetaldehído para dar metano y CO, y mejora la selectividad a hidrógeno. El potasio neutraliza los sitios ácidos de la Al₂O₃ impidiendo la formación de

productos como etileno y dietil-eter, y mejorando el funcionamiento general del catalizador [136-139].

En la industria se usa $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ como catalizador para el reformado con vapor de metanol. Debido a la similitud existente entre ambas reacciones, el cobre se ha utilizado ampliamente como fase activa para catalizadores de RE [153-160]. A 360°C es posible obtener 3,7 moles de hidrógeno por mol de etanol en el RE con catalizador de cobre soportado en alúmina, dopado con 2,5 % en peso de manganeso [157]. El uso de catalizadores de cobre va acompañado de la formación de cantidades significativas de acetona como subproducto [158].

El cobalto es otro metal que resulta muy efectivo para el reformado de etanol. Existen más de cincuenta publicaciones de RE con catalizadores de cobalto, ya sea en fase metálica o en forma de óxido [161-211]. Algunos estudios señalan que los catalizadores de cobalto resultan más selectivos a hidrógeno que otros de níquel, rodio, platino o rutenio [166]. Sin embargo, estos catalizadores suelen desactivarse rápidamente debido a la formación de coque [186]

1.7.2.2 Catalizadores de metales nobles

A pesar del inconveniente de su elevado coste económico, los catalizadores con rodio resultan muy activos y selectivos a hidrógeno en el RE [212-235]. Cavallaro y col. han estudiado ampliamente el RE con catalizadores de rodio [213-217]. Cuando el metal está soportado en alúmina observan desactivación del catalizador debido a la formación de depósitos de coque. No obstante, los autores explican que ésta se puede prevenir trabajando a temperaturas elevadas (700°C), con un alto contenido de rodio (superior al 5% en peso) y con exceso de agua (más de 8 moles de

agua por mol de etanol) [215]. La adición de una pequeña cantidad de O_2 en la alimentación de gas, disminuye la formación de coque, pero promueve la sinterización de las partículas de metal [213]. El uso de soportes básicos, como MgO , tampoco evita la desactivación [217].

Los catalizadores de rodio soportados en CeO_2 y ZrO_2 han sido estudiados en profundidad. [43, 45, 218-229]. Los estudios determinan que la razón cerio-zirconio en el soporte determina la proporción CO_2/CO [43, 218] y más importante aún, el rendimiento a H_2 . Cuanto mayor es la proporción de cerio, se obtienen mejores rendimientos a hidrógeno. La presencia de zirconio favorece la formación de acetaldehído como intermedio [54, 55]. Si bien la mayoría de los autores no reseñan desactivación del catalizador, ésta es bastante habitual en este tipo de catalizadores [221-222]

El platino es más activo que el rodio para la reacción de WGS (R25), lo cual es favorable porque favorece la selectividad a hidrógeno a la vez que disminuye la de CO . Así, mientras que los catalizadores de rodio son selectivos a CO , los de platino lo son a CO_2 [47]. Los estudios de RE con catalizadores de platino son bastante recientes. La mayoría de los artículos publicados son posteriores al 2007 [55, 236-254]. El grupo de Noronha es el que cuenta con mayor número de publicaciones en este campo. Se han centrado en estudiar la estabilidad de los catalizadores, proponiendo un mecanismo de reacción, que además explicaría la desactivación del catalizador. Según estos investigadores, en primer lugar el etanol se adsorbe en forma de especies etoxi sobre la superficie del catalizador. A continuación puede descomponerse en H_2 , CO y CH_4 o deshidrogenarse a acetaldehído y especies acetílicas. A su vez, estas especies deshidrogenadas pueden oxidarse a especies acetato. Las especies intermedias se

descomponen en la interfase metal-soporte. La desactivación se produce cuando existe un desajuste entre la velocidad de descomposición y la velocidad de desorción. Esto provoca la acumulación de depósitos de carbono y la obstrucción de la interfase soporte-metal, lo que lleva a la desactivación del catalizador. [29, 55, 237-239]

Se han propuesto varias estrategias para mejorar la estabilidad del catalizador. La adición de estaño suprime la formación de carbón, pero favorece una mayor desorción de acetaldehído. La co-alimentación de una pequeña cantidad de CO₂ en la corriente de reactivos mejora la estabilidad del catalizador a largo plazo, si bien éste experimenta una desactivación importante durante las 5 primeras horas. El CO₂ compite con el etanol por los centros de adsorción, disminuyendo la velocidad de formación de precursores de coque [238].

El rutenio es un metal muy versátil y activo para el reformado de hidrocarburos. Además, es más económico que el platino y el rodio. Apenas existen unas pocas publicaciones de reformado de etanol con catalizadores basados en rutenio[255-260]. Los resultados para el catalizador Ru/Al₂O₃ indican que es inactivo a bajas cargas de metal, pero con un contenido del 5 % en peso de rutenio, tiene una actividad comparable a la de un catalizador Rh/Al₂O₃ [212]. Para altas temperaturas (600-850° C) es posible conseguir una conversión total de etanol y selectividad a hidrógeno del 95 %. Si bien, habría que determinar si realmente es más económico el uso de catalizadores de rutenio o de rodio, ya que la carga de rutenio necesaria es 5 veces superior a la de rodio para conseguir actividades similares.

El paladio resulta otra alternativa interesante, si bien existen pocos estudios relacionados con este metal en reformado de etanol [72, 261-264,].

Frusteri y col. [72] observaron una desactivación muy importante en un catalizador de paladio soportado en MgO debido a la aglomeración de las partículas metálicas. Además, demostraron que la formación de coque en este catalizador era más rápida que sobre otros catalizadores de rodio, níquel o cobalto. Goula y col. [261] reportaron selectividad a hidrógeno > 95% con 100 % de conversión de etanol trabajando con Pd/Al₂O₃ a 650° C. Los autores no observaron desactivación, si bien trabajan en condiciones de conversión completa de etanol, lo que podría enmascarar los resultados. Galvita y col. [262] estudiaron el RE con catalizadores de paladio soportados en materiales carbonosos porosos a 330° C y con una razón molar agua:etanol de 8, obteniendo hidrógeno, metano, CO y CO₂. El metano tiene una selectividad del 50 %, lo que va en detrimento de la selectividad a hidrógeno.

1.8 Estabilidad de catalizadores y desactivación

Todo el trabajo que se recoge en esta tesis está enfocado a desarrollar catalizadores eficaces para la obtención de hidrógeno a partir de etanol. Aunque para nuestros ensayos (preliminares) utilizamos reactores convencionales, el uso final de los catalizadores desarrollados, será como recubrimiento de las paredes de reactores de microcanales. Como ya se ha mencionado, la operación con reactores microestructurados exige la utilización de catalizadores muy estables, ya que una vez depositado sobre el microcanal la sustitución del catalizador desactivado es inviable. Por tanto, en este trabajo se priorizarán criterios de estabilidad frente a otros factores.

La desactivación es un fenómeno que ocurre en casi todos los sistemas catalíticos heterogéneos en mayor o menos medida [263]. No

obstante, la desactivación se puede minimizar y para ello es necesario conocer las causas que la originan.

Pocos son los autores que mencionan la desactivación en sus trabajos de oxidación parcial de etanol [28-29]; Por el contrario, las referencias a este fenómeno en reformado con vapor de etanol son muy numerosas. Se ha encontrado una importante desactivación usando catalizadores de platino [219, 237, 246], paladio [219 y 261], rodio [219, 221- 222], rutenio [212, 219], cobalto [177, 229] y níquel [60-61, 73, 80-81].

Las causas de la desactivación se pueden resumir en tres mecanismos diferentes, que pueden ocurrir por separado o de forma combinada [19]:

- Formación de coque sobre la superficie del catalizador.
- Sinterización o aumento del tamaño de las partículas de metal.
- Envenenamiento de los centros activos por algún producto intermedio de reacción.

1.8.1 Formación de coque

Los estudios termodinámicos revelan que tanto en OPE como en RE, la formación de coque resulta inevitable [267]. La reactividad del etanol, su baja estabilidad térmica y las temperaturas de reacción moderadas (300-600° C), favorecen la formación de depósitos carbonosos. Éstos pueden destruir la estructura del catalizador o bien ocupar parte de su superficie, reduciendo considerablemente la actividad catalítica.

La formación de depósitos de coque es mayor en reformado con vapor de etanol que en oxidación parcial de etanol o en reformado oxidativo. Esto se debe a que la presencia de oxígeno favorece la

combustión de las especies carbonosas (o sus precursores) formados durante la reacción [213].

El tipo de depósitos de carbono formado depende de la naturaleza del metal utilizado. En catalizadores de níquel o cobalto, el carbón difunde a través de los cristales del metal formando filamentos de carbón. Éstos crecen entre la partícula metálica y el soporte, y por tanto, alteran la estructura original del catalizador. Sin embargo, este proceso no lleva necesariamente a la desactivación [73, 161]. En catalizadores basados en metales nobles no tiene lugar esa difusión del carbón. Éste puede encapsular las partículas metálicas o cubrir el soporte [238].

El tipo de soporte también influye directamente en la estabilidad del catalizador; soportes ácidos, como la alúmina, favorecen la formación de etileno, precursor de coque [80]. Por el contrario, soportes como el CeO_2 o el ZrO_2 , favorecen el intercambio de oxígeno, eliminando en parte los depósitos de coque [50].

Existen varias estrategias que pueden contribuir a reducir la formación de coque. Una opción es aumentar la temperatura de reacción por encima de 650°C , zona donde la termodinámica es desfavorable a la formación de carbón. En reformado de etanol, además, se puede aumentar la razón agua:etanol para favorecer la gasificación del carbón. La efectividad de esta estrategia depende de la velocidad de la reacción de gasificación, que generalmente es baja [268]. Según estudios de Noronha y col. aumentar la razón agua:etanol en la alimentación prolonga el periodo de estabilidad inicial del catalizador, pero no consigue una estabilidad a largo plazo [238]. En oxidación parcial de etanol, se puede favorecer la combustión de los depósitos de coque, trabajando con altas concentraciones de oxígeno.

1.8.2 Sinterización

La causa más común de sinterización es la formación de puntos calientes en el interior del lecho catalítico. Este proceso es muy común en reacciones exotérmicas como la OPE. El fenómeno se puede reducir, diluyendo el catalizador con un buen conductor térmico como el SiC. En reformado con vapor de etanol, la sinterización del metal puede deberse a un exceso de agua, sobre todo cuando se trabaja con catalizadores de níquel o cobalto [266].

1.8.3 Envenenamiento de los centros activos

Algunos productos de reacción pueden envenenar los centros activos del catalizador. Platon y col. [222] sugieren que la formación de acetona lleva a la desactivación del catalizador, probablemente porque se adsorba sobre los centros activos. Por otro lado, Guil y col. [177] plantean que la desactivación se debe al bloqueo de los centros activos por parte del acetaldehído.

Noronha y colaboradores observan que es posible recuperar la actividad del catalizador de platino soportado en un óxido mixto de cerio y zirconio, una vez desactivado, mediante ciclos de oxidación-reducción. En vista de los resultados, concluyen que la formación de depósitos de carbono bloquea los sitios activos localizados entre el óxido y el metal, que son los responsables de la descomposición de los productos intermedios de reacción [237].

Capítulo 2
Objetivos y plan de trabajo

2 Objetivos y plan de trabajo

Esta tesis doctoral se enmarcó dentro del proyecto del Plan Nacional de I+D+i MAT2006-12386-C05-03 cuyo objetivo era la construcción de reactores de microcanales para la producción de hidrógeno a partir de alcoholes. El proyecto, muy ambicioso, abarcó todas las etapas desde el diseño y selección de materiales, hasta los ensayos con los microreactores una vez construidos. La parte catalítica se centró en la selección de catalizadores adecuados en cada una de las reacciones, para utilizarlos como recubrimiento de los microcanales, atendiendo a criterios de actividad, selectividad a hidrógeno y estabilidad.

En este contexto, se realizó el trabajo que recoge esta tesis, cuyo objetivo es seleccionar y optimizar catalizadores para la obtención de hidrógeno a partir de etanol, que puedan utilizarse como recubrimiento de microcanales en estos reactores.

El criterio principal de selección es la estabilidad de la actividad catalítica, ya que no es posible sustituir el catalizador de los microcanales. No obstante, la pérdida de actividad del catalizador con el paso del tiempo no supone un problema irreversible, siempre que exista un método simple, rápido, efectivo y económico que permita recuperar la actividad hasta los niveles iniciales.

Este trabajo se inició estudiando la reacción de oxidación parcial de etanol ya que además de haber sido poco estudiada, parece más adecuada a los objetivos, por ser una reacción exotérmica y, por tanto, no precisar un aporte externo de energía. Sin embargo, tras realizar un estudio pormenorizado de esta reacción, los resultados obtenidos no resultaron adecuados para su aplicación a reactores de microcanales. Por esta razón se

decidió explorar la reacción de reformado de etanol, que, por otra parte, permite obtener un mayor rendimiento a hidrógeno.

Para alcanzar el objetivo global, se estableció el siguiente plan de trabajo:

- Preparación de soportes y catalizadores, y su caracterización físico-química.
- Análisis de la reacción en ausencia de catalizador, reacción homogénea. Este paso es necesario para analizar en qué medida influye en la conversión de etanol y en la distribución de los productos.
- Medida de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, a escala de laboratorio. Se buscarán condiciones de ensayo que simulen las condiciones reales de operación. Esto implica la modificación de diferentes variables de proceso, como temperatura, tiempo de residencia y razón entre las concentraciones de los reactivos.
- Análisis del esquema reactivo. Nos permitirá, en primer lugar entender el proceso y además, conocer qué variables hay que modificar para optimizar el rendimiento a los productos deseados.
- Estudios de estabilidad de los diferentes catalizadores.
- Exploración de posibles métodos de reactivación del catalizador una vez desactivado.

En cada una de las reacciones investigadas, se partió de catalizadores que han demostrado buenos resultados con reactores de lecho fijo convencionales. El trabajo consistió en seleccionar estas fases activas, así como optimizar las condiciones de proceso, para obtener un buen

rendimiento a hidrógeno, y lograr la estabilidad necesaria para operar con reactores de microcanales.

Hay que hacer énfasis en que este trabajo trata de identificar y “optimizar” catalizadores que ya muestran un comportamiento prometedor, para que puedan funcionar correctamente en reactores de microcanales. No se pretende, en ningún caso, explorar nuevas fases activas, con lo que ello supone en cuanto a tiempo de investigación, ya que la selección de catalizadores es una de las etapas iniciales dentro del proyecto global que se debe cumplir en un tiempo razonablemente breve.

Capítulo 3
Oxidación Parcial de Etanol

3 Oxidación Parcial de Etanol (OPE)

Cuando se inicia esta investigación en el año 2007, las escasas publicaciones existentes respecto a la oxidación parcial de etanol presentan datos de rendimientos a hidrógeno muy prometedores. Por ello, el objetivo inicial fue estudiar la viabilidad de esta reacción para su utilización en la obtención de hidrógeno en reactores de microcanales.

En este contexto y ante la escasez de bibliografía, nuestro punto de partida fue reproducir los experimentos de Noronha y col. para comprobar los datos publicados [20-22].

3.1 Selección de catalizadores para OPE.

Tras la revisión de la bibliografía se seleccionaron tres tipos de catalizadores para los ensayos en oxidación parcial de etanol. En primer lugar, un catalizador de platino soportado sobre óxido de cerio, que según varios estudios publicados por Noronha y col. [20-22] resulta muy activo para la OPE a temperaturas especialmente bajas (200-600° C). Con este catalizador se pretendía reproducir los resultados obtenidos por estos investigadores, analizar y comprender el mecanismo de reacción, y el papel que desempeñan tanto el metal como el soporte.

Se sintetizó el catalizador con dos variantes que denominamos Pt/Ce P y PtCe C. Ambas con aproximadamente el mismo contenido en platino (1-1,3 % en peso).

El óxido de cerio del catalizador Pt/Ce P se preparó por un método clásico de precipitación. El platino se incorporó a posteriori mediante impregnación, de forma que el metal quedase distribuido uniformemente sobre la superficie del soporte. En la síntesis de PtCe C se usó un método de

co-combustión [269]. El platino se incorporó en el momento de la síntesis del soporte. Con este método el metal queda distribuido por todo el volumen del catalizador, al contrario de lo que ocurre en el Pt/Ce P, donde se concentra únicamente en la superficie.

Varios estudios han demostrado que los óxidos mixtos de cerio y zirconio presentan mejores propiedades redox que los óxidos simples componentes. Esto se traduce en un mayor rendimiento a hidrógeno y una menor cantidad de subproductos como acetaldehído [21, 29]. Por ello, se estudió un segundo tipo de catalizador (Pt/CeZr) también de platino, pero con un óxido mixto de cerio y zirconio como soporte. Se usó un soporte comercial nanoparticulado que presenta una mayor área superficial, para intentar lograr el mayor número posible de centros activos, por unidad de masa de catalizador.

Por último, y ante la escasez de bibliografía respecto a la OPE, se estudiaron publicaciones relativas a otras reacciones similares como el reformado con vapor de etanol y metanol. Tras un análisis crítico, se decidió sintetizar un tercer tipo de catalizador con paladio como fase activa y soporte de óxido mixto de samario y cerio (Pd/SmCe). Este catalizador es muy activo en la reacción de reformado con vapor de metanol [270]. Dada la similitud entre ambas reacciones, se esperaba que también lo fuese para la oxidación parcial de etanol. Este catalizador nos debería servir para analizar la actividad de un metal diferente al platino.

3.2 Experimental

3.2.1 Síntesis de los catalizadores de OPE

3.2.1.1 Pd/SmCe

En la síntesis de este catalizador se ha seguido el método descrito en la referencia [270]. Para preparar el soporte, (80 % CeO_2 y 20 % Sm_2O_3 molar) se suspenden en isopropanol los óxidos de cerio y samario en la proporción adecuada, y se mezclan en un molino de bolas durante 24 h. El producto resultante se seca en una mufla con una velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta alcanzar 120°C , temperatura a la cual permanece durante 3 h. El soporte se calcina a 800°C durante dos horas, con un incremento de temperatura de $2,5^\circ \text{C/min}$. El paladio (2% en peso) se incorpora por impregnación a humedad incipiente, con una disolución ácida de PdCl_2 ($\text{pH} < 1$). Tras dejar secar la muestra a temperatura ambiente unas 10 h, se introduce en una mufla dos horas a 120°C para eliminar completamente toda la humedad. El último paso consiste en la calcinación del catalizador, con una velocidad de calentamiento de $1,7^\circ \text{C/min}$ hasta 400°C , temperatura que se mantiene durante 2 h.

3.2.1.2 Pt/CeZr

El óxido mixto de cerio y zirconio nanoparticulado (75 % ZrO_2 , 25 % CeO_2) que se utiliza como soporte para este catalizador es comercial (MEL Chemicals) y se presenta en forma de una suspensión acuosa. En primer lugar se seca el soporte en una estufa durante 4 h a 80°C , para eliminar la humedad. Una vez seco, se molutura y disuelve en una pequeña cantidad de etanol (2-3 ml). El metal se incorpora mediante impregnación con una disolución de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol, con 0,015 g de Pt/ml de disolución. Se añade la cantidad exacta de disolución para aportar el platino

necesario, se diluye con más etanol (2-3 ml) para facilitar la disolución y se mantiene con agitación durante 1 h. A continuación se seca en una estufa a 70° C, 5 h. para evaporar el etanol. Por último se calcina la muestra a 400° C, durante 2 h. (velocidad de calentamiento: 5° C/min) en una corriente de 50 cm³/min de aire sintético. Se han preparado varias muestras con contenidos en platino que oscilan entre 1 y 2 % en peso.

3.2.1.3 Pt/Ce P

El óxido de cerio se ha preparado a partir de una disolución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O a la que añade solución amoniacal hasta conseguir un pH de 7,5-8 con lo que precipitan unas partículas amarillas. Este precipitado se filtra y se lava 3 o 4 veces con agua destilada y se deja secar en una estufa durante 4 h. a 80° C. La calcinación del soporte se realiza en un horno a 500° C durante 4 h, con una velocidad de calentamiento de 5° C/min. La incorporación de platino al soporte (1,3 % en peso) se ha realizado mediante impregnación, siguiendo el método descrito para el Pt/CeZr (véase apartado anterior)

3.2.1.4 Pt Ce C

Este catalizador se ha preparado por un método de co-combustión, según se describe en la referencia [269]. Se prepara una mezcla de nitrato amónico de cerio (7,5 g), un emulsionante (0,21 g de Pluronic) y ácido hexacloroplatínico (62 mg) en 4 ml de etanol. La solución resultante se introduce en un horno a 350° C, donde hierve y entra en ignición con llama en apenas cinco minutos, dando lugar a un polvo de óxido de cerio, con 1 % en peso de platino en su interior.

3.2.2 Técnicas de caracterización de catalizadores

3.2.2.1 Área Superficial

El área superficial de los catalizadores se ha determinado en un equipo de isothermas de adsorción de nitrógeno TriStar 3000 Micromeritics, mediante la aplicación del método BET (Brunauer, Emmett, Teller) a las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas. Para los cálculos se ha supuesto que la molécula de nitrógeno tiene un área de 0,162 nm².

3.2.2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que aporta información directa de la estructura ordenada de los materiales. Cuando los rayos X son dispersados por un entorno ordenado, tiene lugar la difracción, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente. Para observar la difracción, se requiere que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular, formando planos con orientaciones específicas.

Se basa en la relación establecida por Bragg entre el ángulo de incidencia de la radiación, su longitud de onda y la distancia entre planos cristalinos.

Ley de Bragg: $\lambda = 2d \sin(\theta)$, donde

λ , longitud de onda de la radiación incidente.

d , distancia interplanar.

θ : es el ángulo de difracción.

Se han realizado análisis de difracción de rayos X a las muestras de catalizador, tanto antes como después de reacción. Los análisis se han realizado con un difractómetro de rayos X Policristal XRD 3000 P Seifert

de la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Se ha utilizado el método del polvo, colocando la muestra sobre un porta-muestras de aluminio y compactándola con ayuda de una lámina de aluminio. Los experimentos utilizan 45 kV y 40 mA, con un intervalo de análisis de 2θ entre 10 y 80°, con una velocidad de barrido 0,12°/min. Se ha usado radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y un filtro de níquel.

La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación con los difractogramas de los compuestos puros publicados por el International Centre for Diffraction Data (JCPDS).

3.2.2.3 Ensayos termogravimétricos.

A cada una de las muestras ensayadas en OPE se le realizó un análisis termogravimétrico tras su uso en el ensayo catalítico. El fundamento de la técnica consiste en someter una cantidad conocida de muestra a un calentamiento en una atmósfera y con una rampa de calentamiento controladas, registrando la evolución del peso con la temperatura. Las pérdidas de peso obtenidas, y las temperaturas correspondientes permiten conocer las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica, así como las cantidades eliminadas en cada una de ellas. Las medidas se llevaron a cabo en una termobalanza TA Instrument Q50. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 950° C con una velocidad de 20° C/min, bajo un flujo de 90 ml/min de mezcla 21 % molar de O₂ en helio

Los datos obtenidos de estos ensayos se han usado para detectar la presencia de depósitos de carbono sobre el catalizador.

3.2.3 Ensayos catalíticos de OPE

3.2.3.1 Preparación de la muestra de catalizador

Tras la síntesis, las partículas de catalizador tienen tamaños muy diversos. Es necesario que el catalizador tenga un tamaño homogéneo para que los ensayos catalíticos sean comparables y reproducibles. Además, es importante asegurarse de que el volumen de partícula sea adecuado para evitar problemas difusionales y al mismo tiempo no se genere una pérdida de carga en el lecho muy elevada. En función del diámetro del reactor (10 mm) se ha seleccionado un tamaño de catalizador comprendido entre 0,25 y 0,42 mm.

Para homogeneizar el tamaño de partícula del catalizador se introduce una pequeña cantidad de muestra en polvo en una prensa de acero y se somete a una presión de 50 kPa durante 5 min. Las “pastillas” de catalizador resultantes se molturan y tamizan. Únicamente se seleccionan las partículas cuyo tamaño está entre los límites indicados; las de tamaño superior se vuelven a molturar y las de tamaño inferior, se recogen para hacer nuevas pastillas.

3.2.3.2 Reactor

El reactor usado es tubular, (diámetro interno: 10 mm) de lecho fijo y está construido completamente en cuarzo (Figura 6). La temperatura en el interior del reactor se controla mediante un termopar tipo K alojado en el centro del lecho catalítico. El catalizador se diluye con carburo de silicio en una proporción catalizador/SiC de 1/3 (en volumen). De esta forma se trata de evitar la formación de puntos calientes en los ensayos de OPE, o de puntos fríos en los de RE. El tamaño de las partículas de carburo de silicio

(0,42-0,59 mm) es ligeramente mayor que el del catalizador para facilitar la separación de ambos y recuperar el catalizador una vez usado.

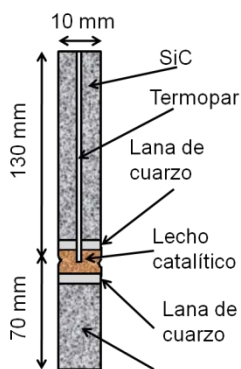


Figura 6. Esquema del reactor usado en los ensayos de OPE y RE

Las zonas del reactor anterior y posterior al lecho catalítico se rellenan con carburo de silicio. Así se evitan volúmenes muertos y se estabiliza el flujo de los gases antes de entrar en contacto con el catalizador. Se ha usado lana de cuarzo para separar al lecho catalítico del relleno.

3.2.3.3 Equipo de ensayos catalíticos de OPE

Los ensayos de OPE se han realizado a presión atmosférica y temperaturas comprendidas entre 200 y 600°C. El reactor tubular está dentro de un horno programable para controlar la temperatura en el lecho catalítico (Figura 7). Todo el conjunto se encuentra dentro de una caja calefactada a una temperatura de 110°C.

Una bomba perfusora Becton Dickinson alimenta el etanol puro a un evaporador que se mantiene a una temperatura constante de 86° C. Los caudales de oxígeno y helio (gas inerte usado como diluyente) se regulan a través de sendos controladores de flujo másico Brooks 5850.

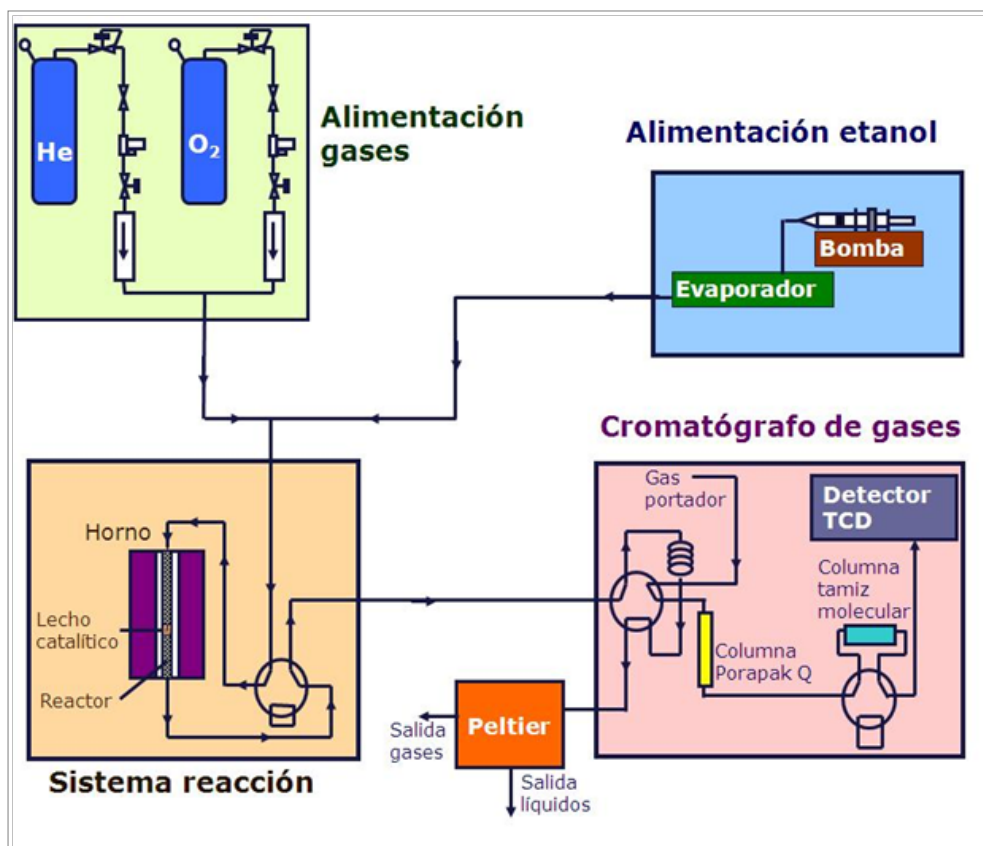


Figura 7. Esquema de la instalación experimental usada en OPE

Todas las conducciones se encuentran calefactadas para evitar la condensación de líquidos en el sistema. La corriente de reactivos pasa a través de una válvula de seis vías que permite conducir los reactivos hasta el reactor o directamente al cromatógrafo de gases. De esta forma se puede analizar la corriente de reactivos sin que entre en contacto con el catalizador.

3.2.3.4 Sistema de análisis

La salida del reactor está conectada a un sistema de análisis en línea que consiste en un cromatógrafo de gases Varian 3400 con un detector de conductividad térmica. La corriente de salida del reactor pasa por una

válvula de seis vías y recarga continuamente un bucle (Figura 8 A). Cuando se realiza un análisis, la válvula de toma de muestra gira (Figura 8B), y el gas portador (helio) arrastra el contenido del bucle hasta la columna Porapak Q. Esta columna permite la separación de los compuestos más pesados, pero no así la del hidrógeno, oxígeno, metano y CO, que no son retenidos y pasan a una columna de tamiz molecular. Esta segunda columna permite la separación de los compuestos más ligeros. Una vez que el hidrógeno, oxígeno, metano y CO han sido eluidos de la columna de tamiz molecular, esta se desconecta y aísla del sistema de análisis, mediante una válvula de seis vías (Figura 8C), para evitar que le lleguen los compuestos más pesados que podrían deteriorarla.

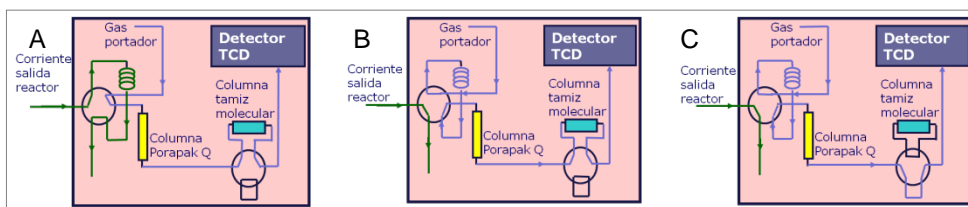


Figura 8. Cromatógrafo de gases A) Recarga de la espiral de toma de muestra. B) Análisis. Separación de los productos mediante columna de tamiz molecular. C) Análisis. Separación de los productos sin pasar a través de la columna de tamiz molecular.

Los efluentes de las columnas pasan al detector de conductividad térmica (TCD). Los productos, arrastrados por helio, llegan al detector por separado, cada uno a un tiempo que le caracteriza, lo que permite su identificación. Midiendo la conductividad térmica de la corriente que le llega al detector, y comparándola con la conductividad térmica que tiene una corriente de referencia de helio puro, se puede determinar la cantidad de cada uno de los productos que había en la muestra de salida del reactor.

La salida de gases, tras su paso por la válvula tomamuestras está conectada a una celda peltier que permite la condensación de los líquidos para su separación de la corriente gaseosa, antes de su salida al exterior.

3.2.3.5 Activación del catalizador

Tras los tratamientos de calcinación a los que se ha sometido el catalizador durante su síntesis, es posible que la fase metálica se encuentre en un estado parcialmente oxidado. Por ello, antes de iniciar los ensayos catalíticos se realiza un pretratamiento de acondicionamiento o activación del catalizador, que consiste en un proceso de reducción. De este modo nos aseguramos de que inicialmente el catalizador siempre se encuentra en el estado más reducido.

Antes de comenzar los ensayos con una muestra fresca de catalizador, ésta se reduce “in situ” pasando un flujo de 30 cm³/min (c.n.) de hidrógeno puro. La temperatura del reactor se aumenta a 5 °C/min hasta alcanzar 500° C, temperatura a la cual se mantiene durante una hora. Posteriormente, se purga el sistema con un flujo de 100 cm³/min (c.n.) de helio durante media hora para eliminar las trazas de hidrógeno que pudieran quedar.

3.2.3.6 Condiciones de los ensayos de OPE.

Para evitar trabajar en condiciones de inflamabilidad se ha fijado la concentración máxima de etanol en el 8 %, utilizando helio como diluyente.

La temperatura de reacción (T_R) se ha variado entre 200 y 600° C y el tiempo de residencia entre 0,1 y 0,5 g cat·h/g etanol. Cada serie de ensayos se comienza con muestra fresca a la temperatura más baja. Tras mantenerla media hora, se realizan los análisis cromatográficos (al menos dos por cada temperatura). Si no hay diferencias, dentro del margen de error

experimental, se considera que el catalizador no se ha desactivado, se eleva la T_R en el reactor y se repite el procedimiento tras alcanzar la nueva temperatura.

Los ensayos de estabilidad se han realizado con muestras frescas o regeneradas según método de regeneración B descrito en el apartado 3.3.2.7. Se han manteniendo constantes la temperatura y la alimentación durante todo el ensayo.

3.2.3.7 Cálculos

Los parámetros cinéticos se han calculado según se indica en los apartados siguientes y las abreviaturas usadas se resumen en la Tabla 3.

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
R_{H_2}	Rendimiento a hidrógeno, %
R_i	Rendimiento del producto i (sólo para compuestos carbonados), %
R_{H_2O}	Rendimiento a agua, %
Conv EtOH	Conversión de etanol, %
Conv O_2	Conversión de oxígeno, %
O_2 rem	Oxígeno remanente, %
Balance C	Balance de átomos de carbono, %
Balance O	Balance de átomos de oxígeno, %
C_i	número de átomos de carbono en el compuesto i.
O_i	número de átomos de oxígeno en el compuesto i.
n_{si}	caudal molar del compuesto i a la salida del sistema, mol/h.
n_{SH_2}	caudal molar de hidrógeno a la salida del sistema, mol/h
n_{SH_2O}	caudal molar de agua a la salida del sistema, mol/h
n_{SO_x}	caudal molar de oxígeno a la salida del sistema, mol/h
n_{eEtOH}	caudal molar de etanol alimentado al sistema, mol/h.
n_{eO_x}	caudal molar de oxígeno alimentado al sistema, mol/h

Tabla 3. Abreviaturas usadas en el cálculo de parámetros cinéticos en OPE.

De cada análisis se obtiene un cromatograma con picos que corresponden a los diferentes compuestos presentes en la corriente de salida del reactor. Un calibrado previo permite relacionar el área de cada pico con la concentración molar de cada producto en la muestra. Conociendo el flujo

másico, se puede determinar la cantidad de cada producto presente en la corriente de salida del reactor.

3.2.3.7.1 Rendimientos

El rendimiento a hidrógeno (R_{H_2}) se ha calculado según la estequiometría de la reacción: considerando que se pueden obtener como máximo 3 moles de hidrógeno por mol de etanol alimentado. El rendimiento a compuestos carbonados, (R_i) se ha calculado en función de los átomos de carbono de etanol alimentados. El rendimiento a agua (R_{H_2O}), en función de átomos de hidrógeno alimentados con el etanol

$$R_i = (C_i \cdot n_{Si} \cdot 100) / (2 \cdot n_{e_{EtOH}})$$

$$R_{H_2} = (n_{SH_2} \cdot 100) / (3 \cdot n_{e_{EtOH}})$$

$$R_{H_2O} = (2 \cdot n_{SH_2O} \cdot 100) / (6 \cdot n_{e_{EtOH}})$$

3.2.3.7.2 Conversión de etanol

La conversión de etanol (Conv EtOH) se calcula como la suma de rendimientos de productos carbonados, expresado en tanto por ciento molar.

$$Conv EtOH = \sum R_i$$

3.2.3.7.3 Conversión de oxígeno

La conversión de oxígeno (Conv O_2) es la proporción del oxígeno alimentado al sistema que ha reaccionado, expresado en tanto por ciento molar

$$Conv O_2 = [(n_{e_{O_2}} - n_{s_{O_2}}) \cdot 100] / n_{e_{O_2}}$$

3.2.3.7.4 Oxígeno remanente

Se denomina oxígeno remanente (O_2 rem) a la proporción del oxígeno alimentado al sistema que no ha reaccionado, expresado en tanto por ciento molar

$$O_2 \text{ rem} = ns_{Ox} \cdot 100 / ne_{Ox}$$

3.2.3.7.5 Balances de masa

Para descartar acumulación de masa dentro del sistema, es necesario realizar un balance de masa. Teniendo en cuenta que el método experimental lleva implícito un error de un 5 %, se considera aceptable todo análisis cuyos balances de masa sean de $100 \pm 5 \%$.

Se denomina balance carbono (Balance C) al balance de materia en átomos de C y se define como razón entre átomos de C a la salida y átomos de C en la alimentación, expresado en %. El balance de oxígeno (Balance O) es el mismo concepto aplicado a átomos de oxígeno. En la alimentación solo entra carbono a través del etanol. Sin embargo, los átomos de oxígeno proceden del etanol y del oxígeno. Por tanto

$$\text{Balance C} = \sum (Ci \cdot ns_i \cdot 100) / (2 \cdot ne_{EtOH})$$

$$\text{Balance O} = \sum [(Oi \cdot ns_i) + ns_{H_2O}] \cdot 100 / (ne_{EtOH} + 2 \cdot ne_{Ox})$$

3.3 Resultados

3.3.1 **Caracterización de los catalizadores**

3.3.1.1 Área BET

El área superficial específica BET de los catalizadores ensayados en OPE se presenta en la Tabla 4. Las grandes diferencias observadas en el área de las muestras frescas se explican por el método de síntesis; el Pd/SmCe es el catalizador con menor área BET, tan sólo $11 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor es consecuencia de la preparación del soporte en un molino de bolas, mediante reacción en fase sólida, lo que normalmente reporta poca área.

El Pt/Ce P tiene un área BET intermedia ($39 \text{ m}^2/\text{g}$) ya que en la elaboración del soporte se ha utilizado un método de precipitación. El

método de co-combustión descrito en la referencia [269] permite obtener áreas superiores a las obtenidas mediante precipitación. De esta forma el PtCe C tiene un área de 81 m²/g. Por último, los catalizadores Pt/CeZr presentan valores de área 96 y 121 m²/g para las muestras con un 1,9 y un 1,3 % (en peso) de platino respectivamente. Estos valores tan elevados se pueden atribuir al uso de un soporte nanoparticulado.

<i>Catalizador</i>	<i>Metal, % peso</i>	<i>Soporte, % molar</i>			<i>Área BET, m²/g</i>		<i>Temperatura reacción, °C</i>
		<i>Ce</i>	<i>Zr</i>	<i>Sm</i>	<i>fresco</i>	<i>usado</i>	
Pd/SmCe	2 % Pd	80	--	20	11	--	200-625
Pt/CeZr	1,9 % Pt	25	75	--	96	56	200-600
Pt/Ce P	1,3 % Pt	100	--	--	39	26	200-600
PtCe C	1 % Pt	100	--	--	81	--	--

Tabla 4. Área BET de los catalizadores ensayados en OPE.

Tras su uso en reacción, casi todos los catalizadores han experimentado una pérdida de área, consecuencia de la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, común a todos los catalizadores, como se comprobará en los apartados siguientes. Tampoco es descartable un cierto grado de aglomeración del catalizador provocada por las altas temperaturas de reacción utilizadas.

3.3.1.2 Difracción de Rayos X

Se ha realizado un análisis de difracción de rayos X a las muestras de catalizador frescas. Tras realizar los ensayos de OPE, se ha repetido el análisis con los catalizadores usados.

El carburo de silicio que se utiliza para diluir la muestra de catalizador tiene un tamaño de (0,42-0,59 mm) ligeramente superior al del catalizador (0,25-0,42 mm), para facilitar así su separación. Sin embargo, tanto las partículas de catalizador como las de SiC, se fracturan debido al roce entre ellas. Al tamizar la muestra de catalizador usada recuperamos

aquellas partículas de tamaño menor a 0,42 μm . Este procedimiento permite recuperar totalmente el catalizador, pero va acompañado de restos de SiC. Por este motivo, se realizó también un análisis de difracción de rayos X al carburo de silicio utilizado para diluir el catalizador; esto nos permitirá descartar los picos correspondientes a este compuesto.

Como puede observarse en la Figura 9 el patrón de difracción del SiC depende del tamaño de partícula del SiC. Para una muestra de SiC en forma de polvo se observan multitud de picos, siendo los más intensos para $2\theta = 34,5; 33,9; 71,6; 59,83$ y $37,93^\circ$. Sin embargo, cuando la muestra de SiC no se muela, en el difractograma de rayos X únicamente aparecen tres picos a $2\theta = 36,0; 75,5$ y $34,4^\circ$. Es necesario tener en cuenta ambos difractogramas para poder descartar los picos correspondientes al SiC en las muestras de catalizador usadas, ya que desconocemos el tamaño del SiC que acompaña al catalizador.

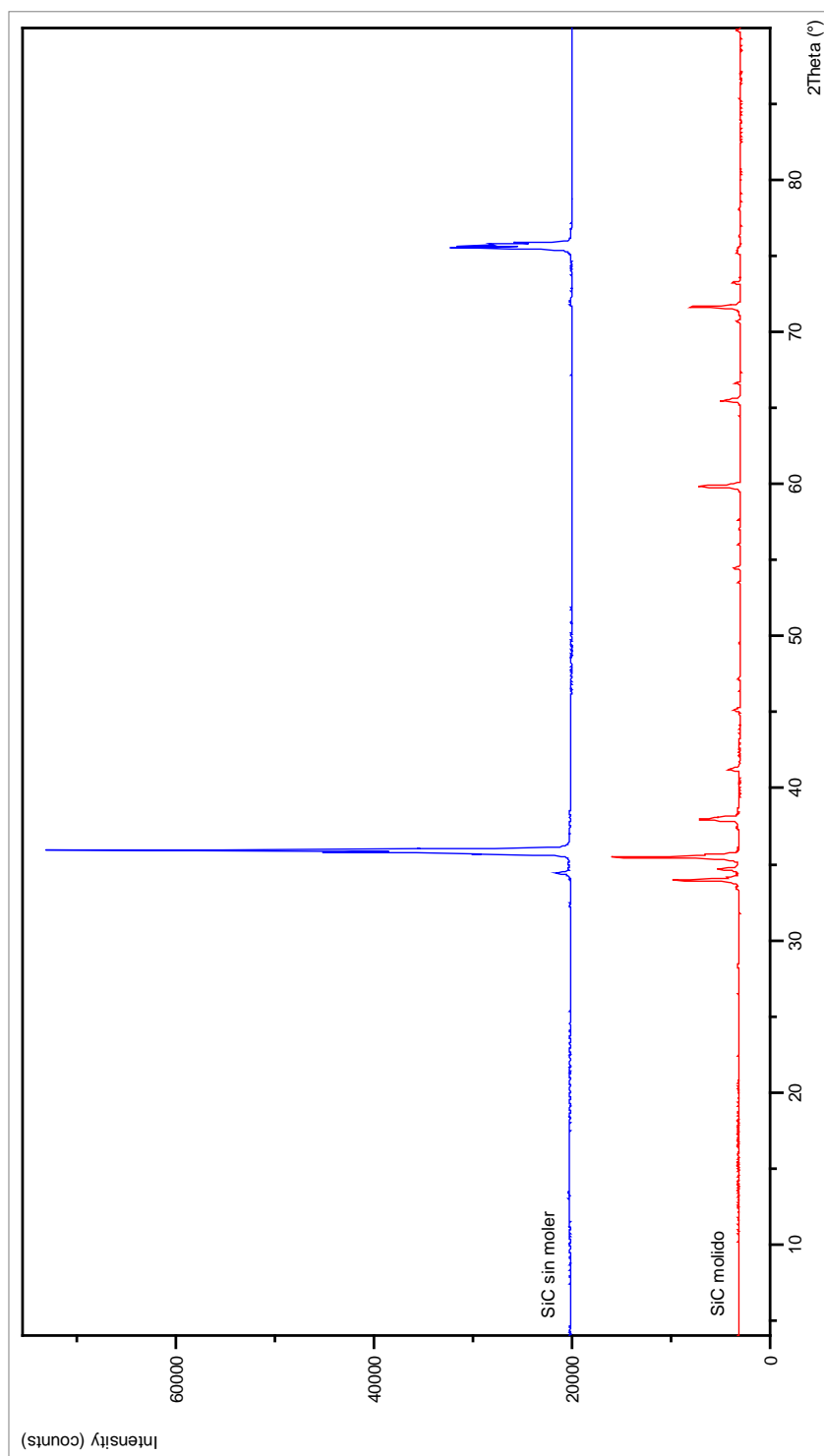


Figura 9. Difractograma de rayos X de SiC

El difractograma del Pd/SmCe fresco (Figura 10) muestra los picos característicos del óxido de cerio con estructura cúbica (JPCDS 00-034-0394). El óxido de samario (JPCDS 00-015-0813) también presenta estructura cúbica y tiene sus picos de difracción principales en posiciones casi coincidentes con los del óxido de cerio. En el difractograma no se detectan picos correspondientes a nuevas fases. Sin embargo, Brauer y col. reportaron que los patrones de difracción de óxidos mixtos de samario y cerio con hasta un 40% de samario también muestran estructura cúbica y con un tamaño de celda muy similar al del CeO_2 [271]. Es por ello, por lo que no se puede descartar la presencia de una nueva fase correspondiente a un óxido mixto de samario y cerio. No se observa ninguno de los picos característicos del paladio ($2\theta = 40,1; 46,7$ y $68,1^\circ$) por lo que se puede concluir que el metal está lo suficientemente disperso como para no ser detectado por esta técnica.

El difractograma del catalizador usado es exactamente igual al del catalizador fresco salvo por la aparición de varios picos ($2\theta = 34,0; 35,5; 71,6$ y $73,3^\circ$) que se pueden adjudicar a los restos de SiC presentes en la muestra. Esto significa que tras permanecer en reacción, el catalizador no experimenta ningún cambio de fase, al menos detectable mediante difracción de rayos X.

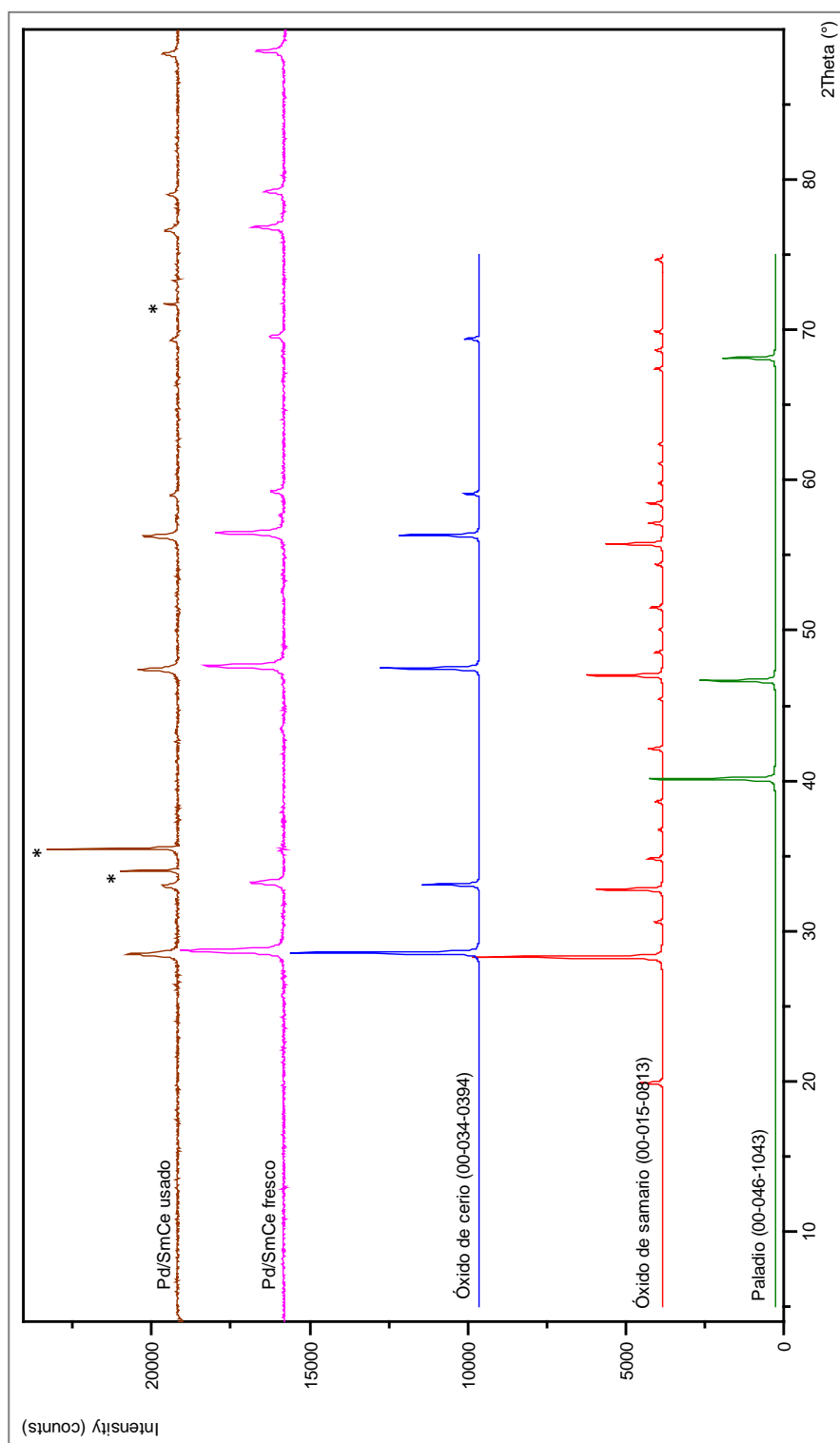


Figura 10. Difractograma de rayos X de Pd/SmCe. Los * señalan los picos asignados al SiC.

El difractograma del Pt/Ce P fresco (Figura 11), se corresponde con el de CeO_2 (JPCDS 00-034-0394) con una red de estructura cúbica. Los picos más intensos aparecen para $2\theta = 28,6; 47,5; 56,3$ y $33,8^\circ$. El difractograma del PtCe C también coincide con el del óxido de cerio, si bien presenta unos picos más anchos y de menor intensidad lo que significa que la introducción del platino en la red de óxido de cerio disminuye ligeramente la cristalinidad de la muestra. En los difractogramas de ambos catalizadores no se observan picos que puedan atribuirse al platino (JPCDS 00-004-0802) a $2\theta = 39,8; 46,2$ y $67,5^\circ$. Esto significa que el metal está lo suficientemente disperso como para no ser observado mediante esta técnica.

El patrón de difracción de la muestra usada de Pt/Ce P es idéntico al de la muestra fresca salvo por la aparición de un pico a 2θ de $60,1^\circ$ que se atribuye al SiC. Por tanto se puede concluir que el catalizador no modifica su estructura tras permanecer en reacción. Por dificultades experimentales no fue posible recuperar la muestra de PtCe C utilizada y por este motivo no se dispone de patrón de difracción de la muestra usada.

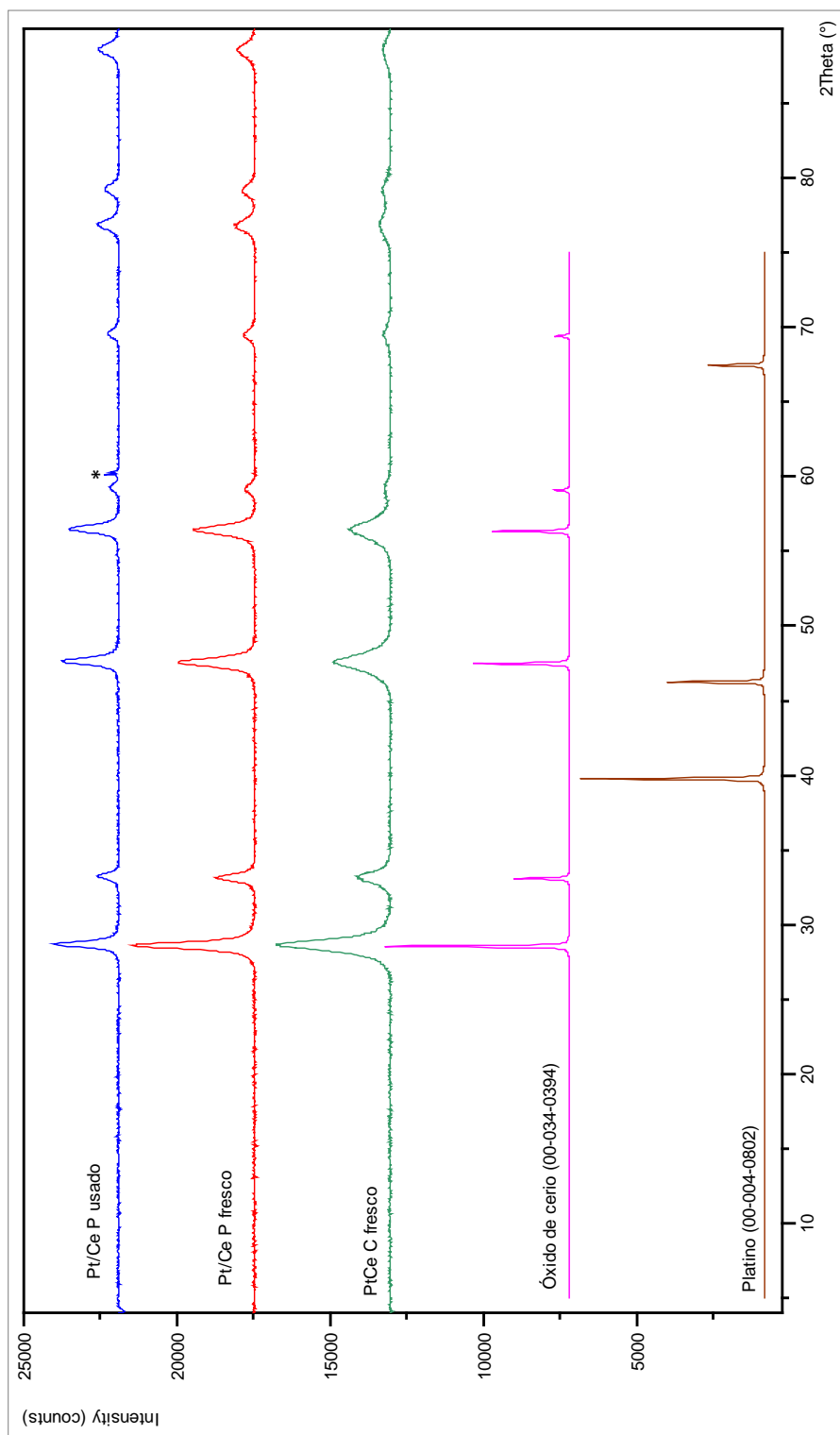


Figura 11. Difractograma de rayos X de Pt/Ce P y PtCe C. Los * indican los picos asignados al SiC.

Fornasiero y col. reportan que existen tres posibles fases para el sistema binario $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: monoclinica, tetragonal y cúbica [272]. Por debajo de 1000°C , las fases monoclinicas y cúbicas son las más estables termodinámicamente. Sin embargo, en función del método de síntesis, es posible la formación de fases tetragonales. Según estos autores una solución sólida de CeO_2 y ZrO_2 con un contenido en óxido de cerio de 20% presentaría una fase tetragonal. El catalizador Pt/CeZr con un 25 % de óxido de cerio presenta un difractograma con picos a $2\theta = 30,0; 34,6; 50,0; 59,5; 62,8$ y $73,8^\circ$ (Figura 12). Los picos son muy bajos y anchos, lo que indica que la muestra no es demasiado cristalina, lo que es esperable dado el tamaño de las nanopartículas empleadas como soporte. Este patrón se correspondería con una estructura tetragonal de óxido de cerio y zirconio (JPCDS 01-080-0785). El óxido de zirconio también presenta una estructura tetragonal, con los picos en las mismas posiciones (JPCDS 00-042-1164). Se puede concluir por tanto que la sustitución en la red de parte del óxido de zirconio, por óxido de cerio, no modifica significativamente la estructura de la red, aunque se pierde parte de la cristalinidad de la muestra.

No se detecta ningún pico que pueda atribuirse al platino (JPCDS 00-004-0802: $2\theta=39,8; 46,2$ y $67,5^\circ$). Esto implica que el metal que se encuentra suficientemente disperso sobre el soporte como para no ser detectado mediante difracción de rayos X.

El difractograma de la muestra usada de Pt/CeZr es igual que el de la muestra fresca, salvo por la aparición de un pico a $2\theta = 35,8$ que se asigna a las impurezas de SiC presentes. Esto nos permite concluir que tras permanecer en reacción, el catalizador no ha experimentado un cambio de fase, o al menos, no es detectable mediante difracción de rayos X

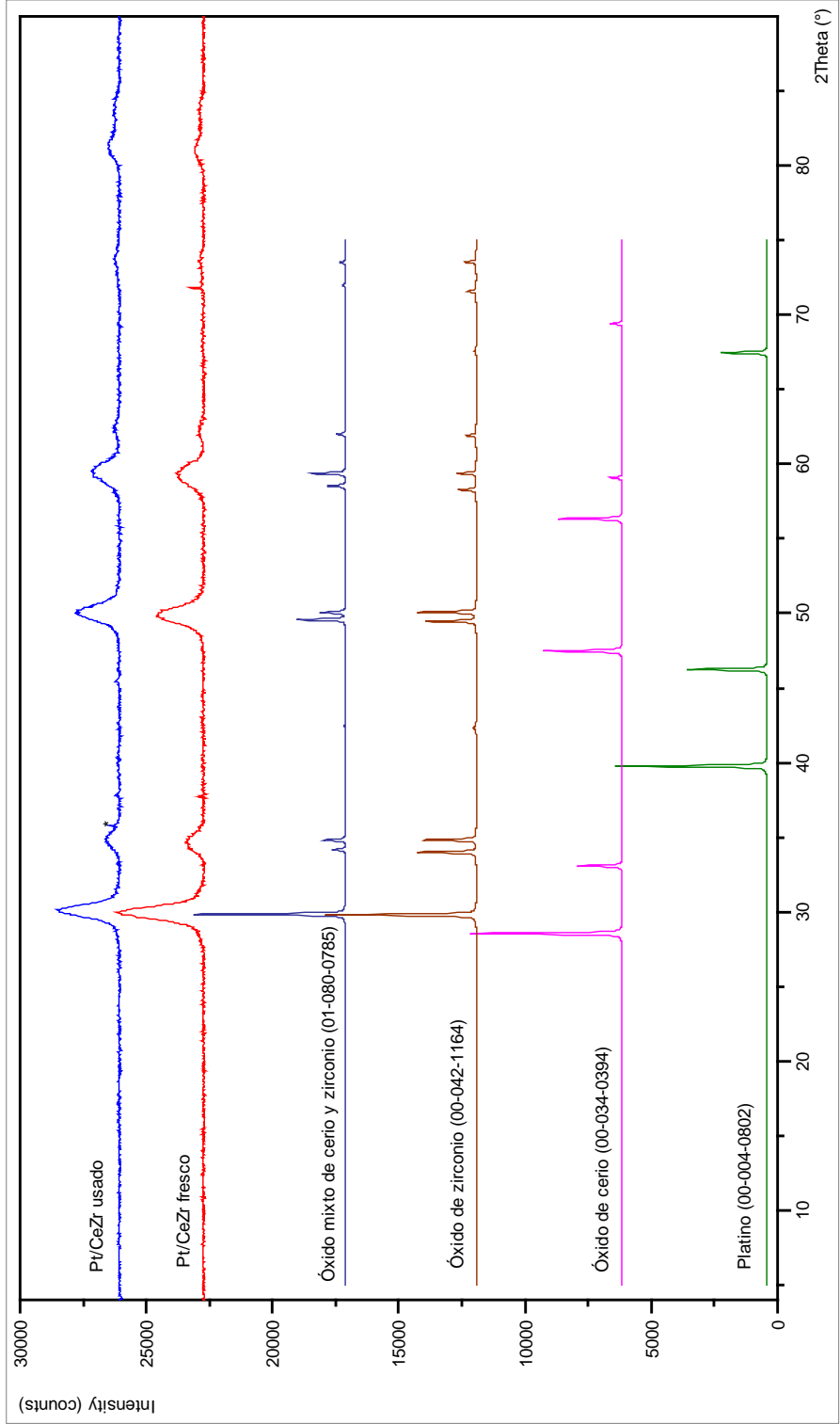


Figura 12. Difractograma de rayos X de Pt/CeZr. Los * indican los picos asignados al SiC.

3.3.2 Ensayos catalíticos de Oxidación Parcial

3.3.2.1 Efecto de la temperatura de reacción

3.3.2.1.1 Reacción en ausencia de catalizador

El etanol tiene una alta reactividad química, especialmente a temperaturas elevadas y en condiciones oxidantes. Para analizar y comparar los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores es necesario pues estudiar la OPE en fase homogénea, es decir, en ausencia de catalizador. Para ello se han realizado los ensayos en las mismas condiciones que en presencia de catalizador, pero sustituyendo éste por carburo de silicio, SiC. Los resultados se presentan en la Figura 13.

En las condiciones experimentales investigadas, la conversión de etanol en la reacción homogénea es importante, incluso a T_R bajas, y aumenta con la T_R hasta 450° C, donde alcanza el 70 % (Figura 13 A). A temperaturas superiores, se mantiene constante. Esto se debe probablemente a que se ha agotado todo el oxígeno disponible en la alimentación (Figura 13 B).

Los productos mayoritarios son agua y acetaldehído, (Figura 13 C-D) cuyos rendimientos aumentan con la T_R hasta 450° C, temperatura a la que se agota el oxígeno, alcanzando valores de 30 y 60 %, respectivamente. Este hecho indica que la reacción predominante a temperaturas inferiores a 450° C es la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etanol .

La reacción de ODH probablemente sea el resultado de dos reacciones consecutivas. Inicialmente el etanol se deshidrogena formando hidrógeno y acetaldehído (R3). El hidrógeno formado reacciona

rápidamente con el oxígeno presente en el sistema de reacción formando agua (R20), reacción muy exotérmica.

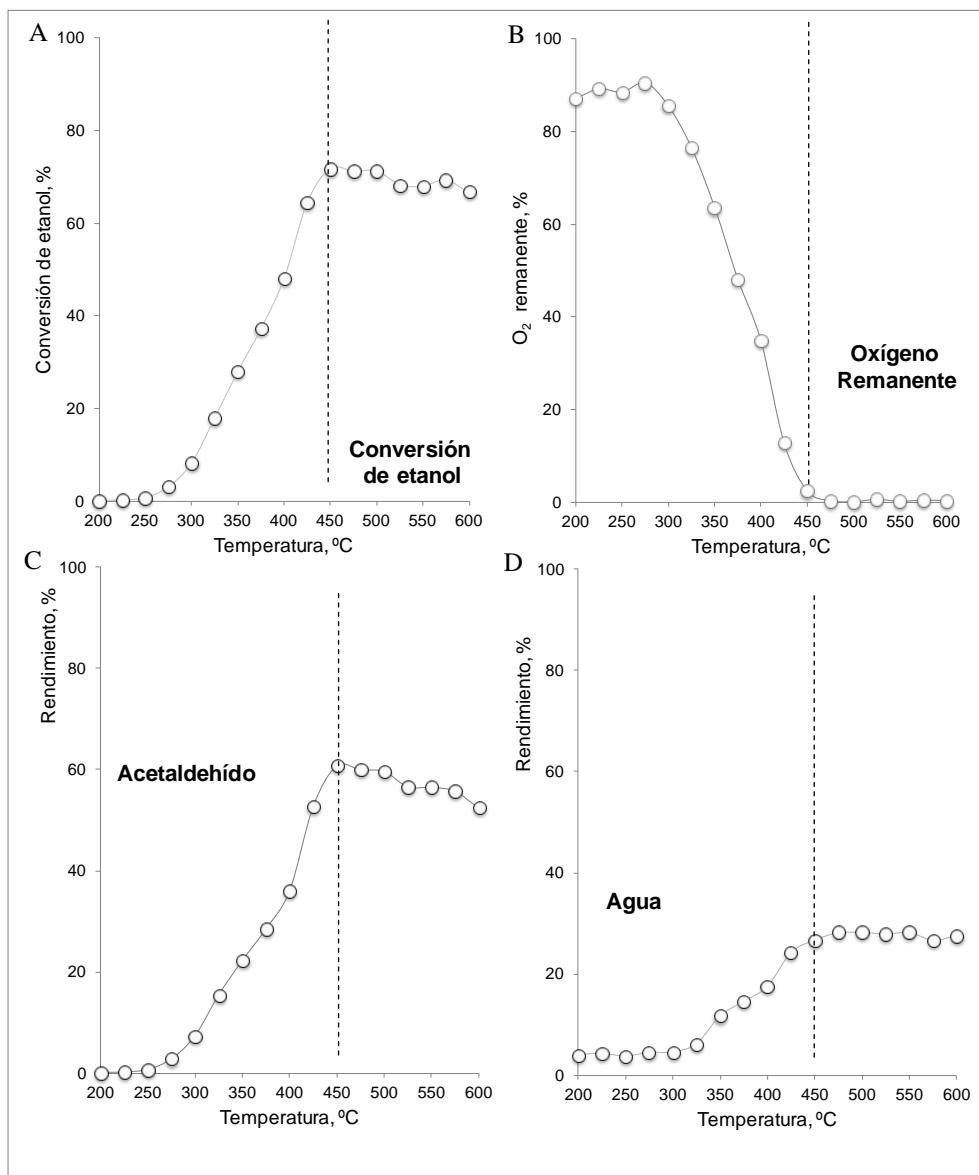


Figura 13. OPE en ausencia de catalizador. (Continúa en la página siguiente)

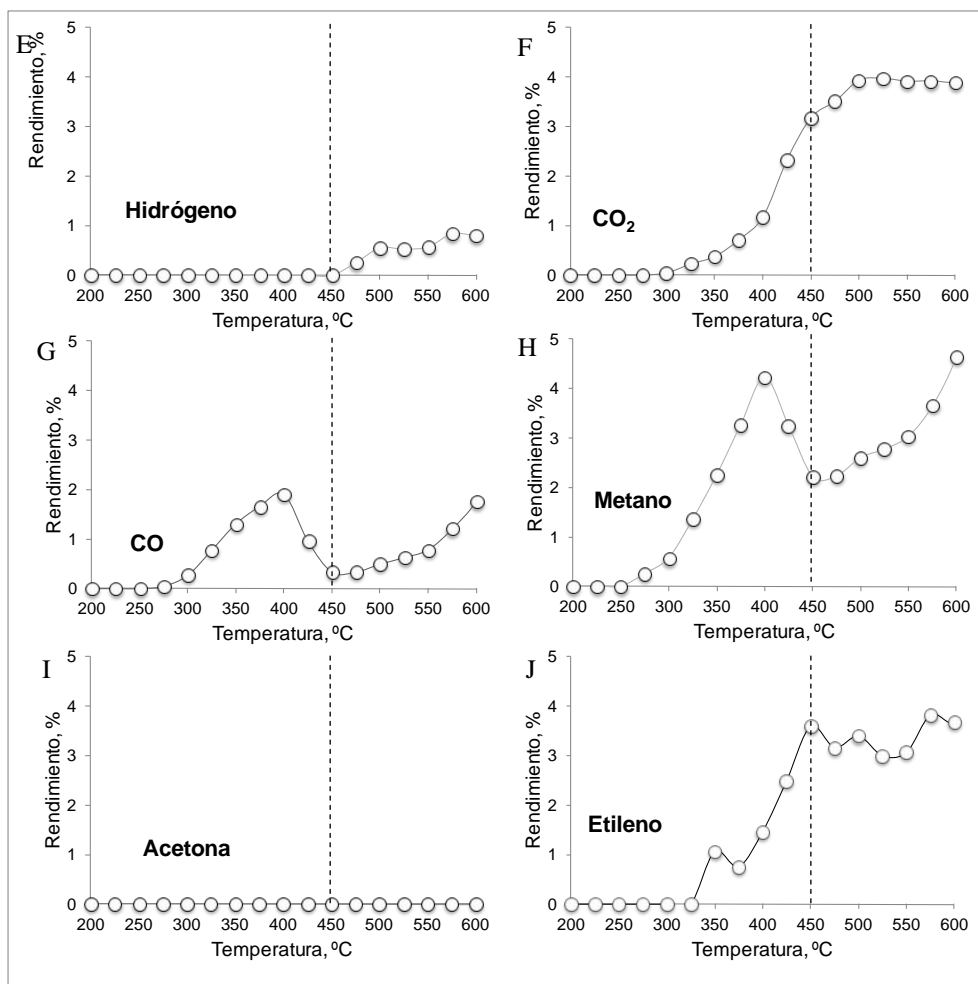


Figura 13. OPE en ausencia de catalizador (reacción homogénea). Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función de la T_R . La línea discontinua indica la temperatura del agotamiento del oxígeno alimentado. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH: O₂: He = 8:4:88.

Además, se forman CO₂, CO, metano y etileno, (Figura 13F-H y Figura 13J), si bien con rendimientos inferiores al 5 %. Tanto el metano, como el CO alcanzan un rendimiento máximo a 400 °C, si bien la diferencia entre este valor y el mínimo, es inferior al 2%, siendo esta diferencia insignificante frente a los rendimientos alcanzados por los productos mayoritarios: agua y acetaldehído. Se puede concluir, por lo tanto que el

CO₂ procede de la oxidación total de etanol (R7), el CO y el metano de la descomposición térmica de acetaldehído (R14) y el etileno de la deshidratación de etanol, reacciones todas ellas simultáneas a la principal (R3).

No se detecta hidrógeno más que a nivel de trazas (<1% mol) y a $T_R > 450^\circ \text{C}$ (Figura 13E). A esta temperatura ya se ha agotado todo el oxígeno alimentado. Se observa un cambio en la distribución de productos, que se manifiesta en una disminución del rendimiento de acetaldehído, junto con un aumento de los de metano y CO. Como la conversión de etanol y el rendimiento a los demás productos se mantienen constantes en este intervalo de temperaturas, se puede concluir que en ausencia de oxígeno se favorece la descomposición de acetaldehído (R14).

Es relevante señalar que, tras analizar todas las publicaciones relativas a la OPE, únicamente se ha encontrado una de Noronha y col. que analiza la reacción en fase homogénea [20]. Los autores aportan muy poca información cuantificable respecto a los productos formados, lo que hace muy difícil su comparación. Sin embargo, se pueden identificar tendencias comunes: por ejemplo, la conversión de etanol aumenta con la temperatura, como se observa en la Figura 13 A. Los autores no encuentran un valor máximo de conversión de etanol, pero tampoco aportan ningún dato de conversión de oxígeno, la cual, como demuestran nuestros experimentos, resulta un factor determinante para la conversión de etanol. Hasta 500°C el principal producto es el acetaldehído, cuya selectividad disminuye con la temperatura, a la vez que aumenta la de metano. Esta es la misma tendencia que se observaría en nuestros experimentos, si se excluyen de los rendimientos los de agua, CO y CO₂, de los no se aporta ningún dato cuantificable [20].

3.3.2.1.2 Pd/SmCe

Los resultados con catalizador Pd/SmCe muestran la misma tendencia que en ausencia de catalizador (Figura 14). La conversión de etanol aumenta con la T_R hasta 450° C, temperatura a la que se produce el agotamiento de oxígeno (Figura 14 A). Sin embargo, mientras existe oxígeno en el medio de reacción, la presencia del catalizador hace que la conversión de etanol sea bastante superior a la obtenida en la reacción homogénea. Esto se manifiesta en un mayor rendimiento a los principales productos: acetaldehído y agua, (Figura 14 C-D) aunque también se observan leves incrementos en los de CO₂, metano y CO (Figura 14 F-H). Solamente se detecta hidrógeno a temperaturas en las que no existe oxígeno en el sistema ($T_R > 450^\circ \text{C}$), con un rendimiento que aumenta con la temperatura de reacción, si bien el valor máximo alcanzado es sólo del 2 % a 600° C.

Analizando el rendimiento del acetaldehído, producto mayoritario, podemos concluir que la presencia de catalizador favorece la deshidrogenación de etanol (R3) hasta 350° C. A partir de esta temperatura, el rendimiento de acetaldehído se mantiene en los mismos niveles que en la reacción homogénea, hasta 450° C, temperatura a la que se agota el oxígeno alimentado. En este intervalo de temperatura, los rendimientos de metano y CO disminuyen, del mismo modo que se observó en la reacción homogénea. Esto indica que la descomposición del acetaldehído en metano y CO tiene su temperatura óptima en 350° C.

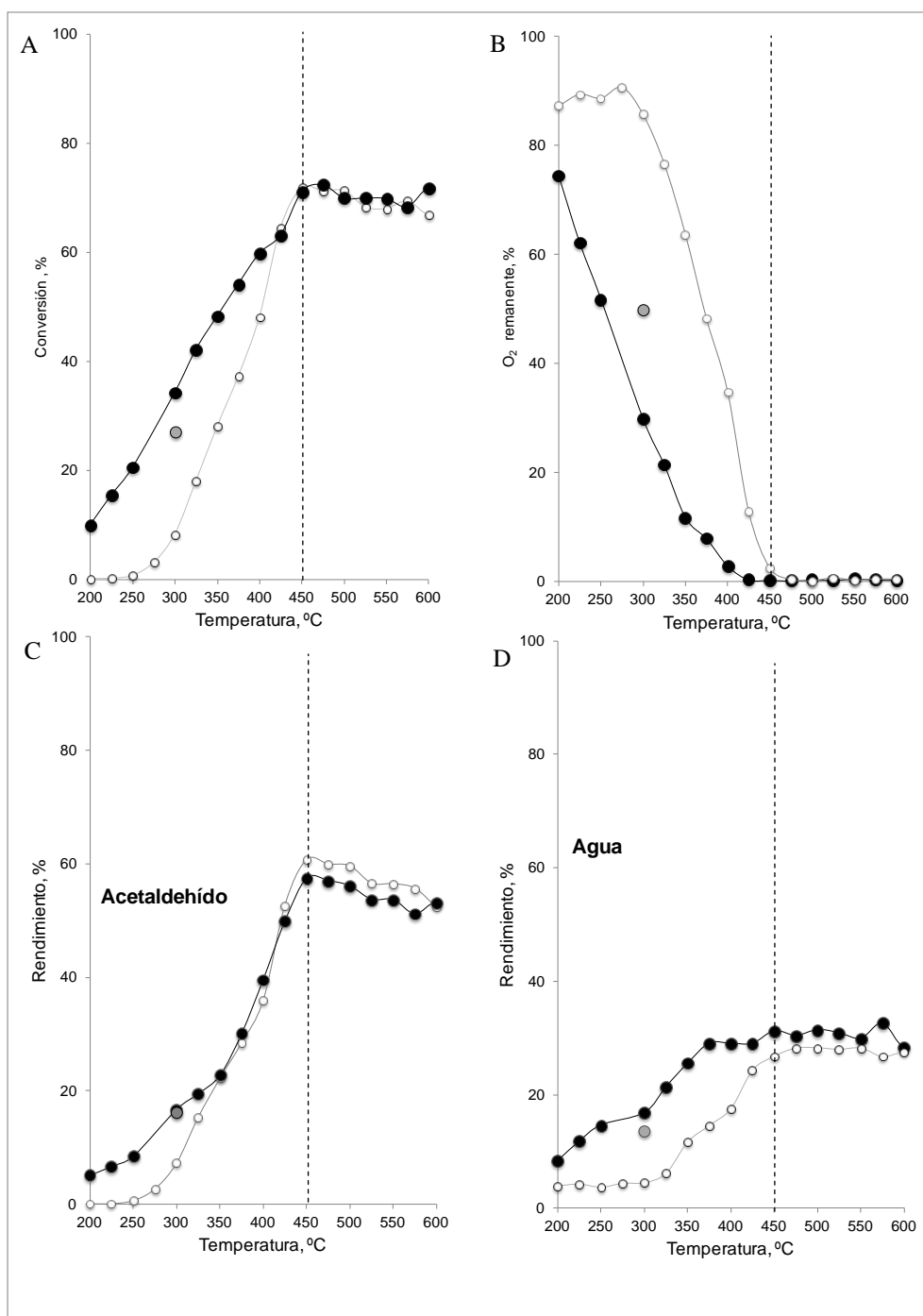


Figura 14. OPE sobre catalizador Pd/SmCe. (Continúa en la página siguiente)

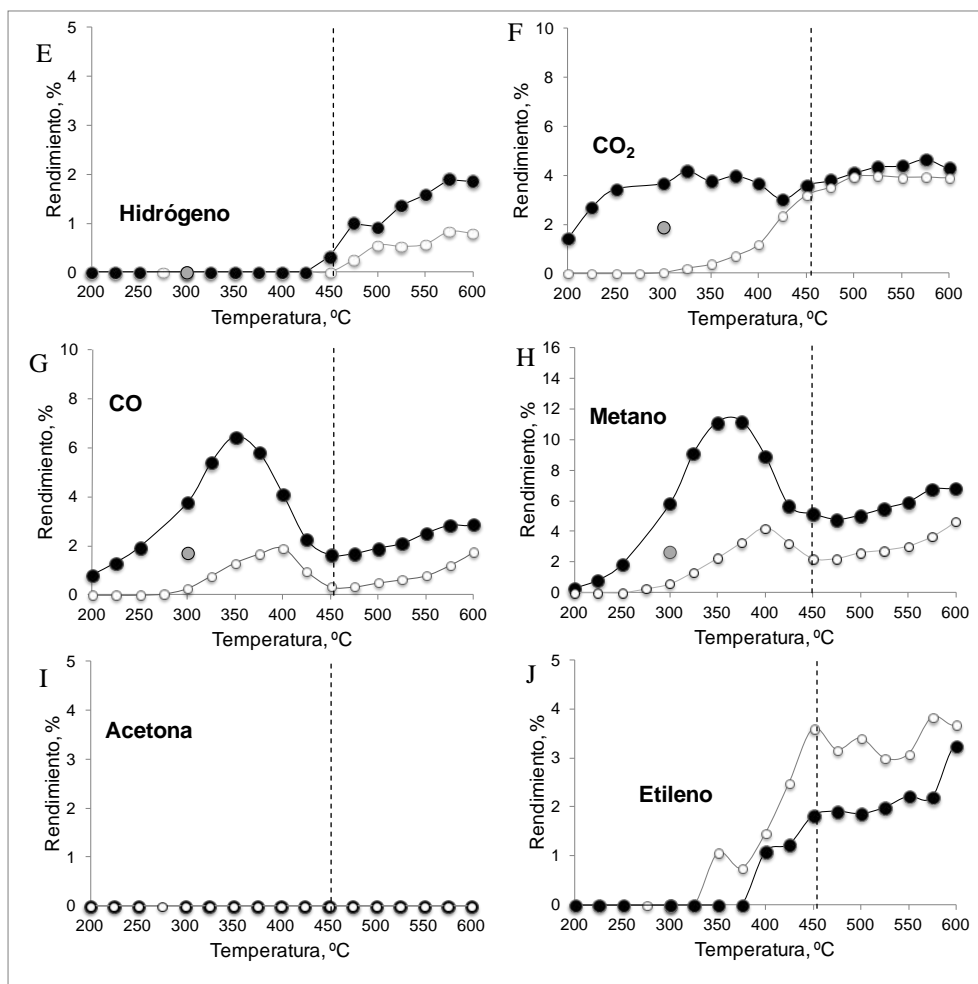


Figura 14. OPE sobre catalizador Pd/SmCe. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función de la T_R . Símbolos blancos: reacción homogénea; negros: catalizador; gris: ensayo de control tras completar la serie. La línea discontinua señala la temperatura del agotamiento del oxígeno alimentado. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. W/F = 0,1 g cat·h/g etanol

Una vez agotado el oxígeno alimentado ($T_R > 450^\circ\text{C}$), la conversión de etanol se mantiene constante y en valores muy similares a los obtenidos en la reacción homogénea. La presencia del catalizador prácticamente no modifica el esquema reactivo de la reacción homogénea, salvo por la obtención de trazas de hidrógeno. Esto confirma que la formación de

acetaldehído y agua como productos primarios de reacción no se debe a la deshidrogenación oxidativa directa (R8), sino a dos reacciones consecutivas: deshidrogenación de etanol formando acetaldehído e hidrógeno (R3) y la posterior oxidación del hidrógeno formado (R20). El agotamiento de oxígeno bloquea la vía (R20) y por este motivo se detecta hidrógeno a temperaturas superiores a 450° C.

Además se observa un ligero aumento en los rendimientos de metano, CO respecto a la reacción homogénea, a la vez que el rendimiento de acetaldehído disminuye ligeramente. Esto implica que en ausencia de oxígeno el catalizador favorece la descomposición del acetaldehído formado (R14),

De todo lo anterior, se puede deducir que mientras queda oxígeno en la mezcla reactiva el catalizador de paladio favorece la deshidrogenación de etanol (R3) y la oxidación del hidrógeno formado (R20). Además facilita, aunque en menor medida, la oxidación total de etanol (R7) y la descomposición de una parte del acetaldehído formado (R14). Una vez agotado el oxígeno alimentado, la presencia de catalizador prácticamente no modifica el esquema reactivo de la reacción homogénea favoreciendo la descomposición de acetaldehído.

Tras realizar todos los ensayos a T_R creciente, se retorna a 300° C, la temperatura de referencia, para comprobar si el catalizador sigue manteniendo la actividad inicial. Como se observa en la Figura 14, el catalizador se ha desactivado ligeramente, mostrando una menor conversión de etanol, que se traduce en menores rendimientos de CO, CO₂ y metano.

El análisis termogravimétrico del catalizador tras su uso en los ensayos catalíticos determina que se han depositado 0,07 g de carbón por g

de catalizador, lo que indica la presencia de depósitos carbonosos, que a su vez justificarían la pérdida de actividad del catalizador.

3.3.2.1.3 Pt/CeZr

En presencia de Pt/CeZr la conversión de etanol a baja T_R es ligeramente superior a la de la reacción homogénea y aumenta hasta 450° C. A partir de esta temperatura, se mantiene constante en valores muy parecidos a los obtenidos en la reacción homogénea, aunque la presencia de este catalizador hace que el agotamiento de oxígeno se alcance a 375° C (Figura 15 A-B). Esto significa que una parte del etanol reacciona sin necesidad de oxígeno.

Mientras existe oxígeno en el medio, los productos mayoritarios son agua, acetaldehído y CO_2 (Figura 15 C, D y F). El rendimiento de CO_2 es significativamente superior al obtenido de la reacción homogénea a igual temperatura. Por tanto, se puede concluir que simultáneamente a la deshidrogenación (R3), el catalizador fomenta la oxidación total de etanol (R7) en presencia de oxígeno.

A medida que se agota el oxígeno en el sistema la oxidación total no puede seguir avanzando (R7) y esto se manifiesta por una disminución del rendimiento de CO_2 . El rendimiento a los demás productos apenas experimenta cambios respecto a los obtenidos en ausencia de catalizador.

Aunque el oxígeno se consume completamente ya a 375° C, no se detecta hidrógeno hasta temperaturas superiores a 450° C, aumentando su rendimiento con la temperatura hasta un máximo del 6% a 600° C (Figura 15 E). Se observa un descenso en el rendimiento a acetaldehído, junto con un aumento de los de metano y CO. Esto sugiere que en ausencia de

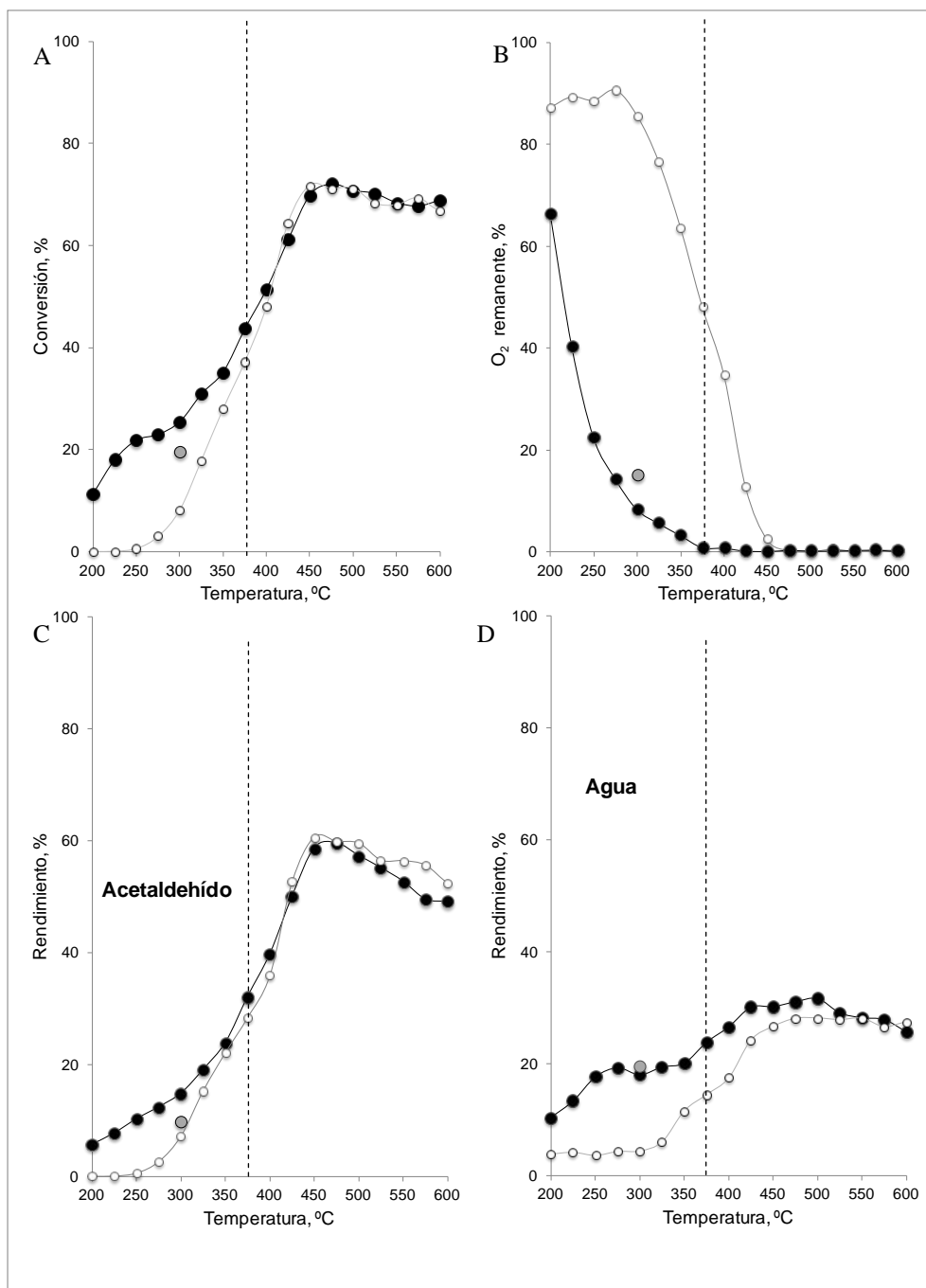


Figura 15. OPE sobre catalizador Pt/CeZr. (Continúa en la página siguiente)

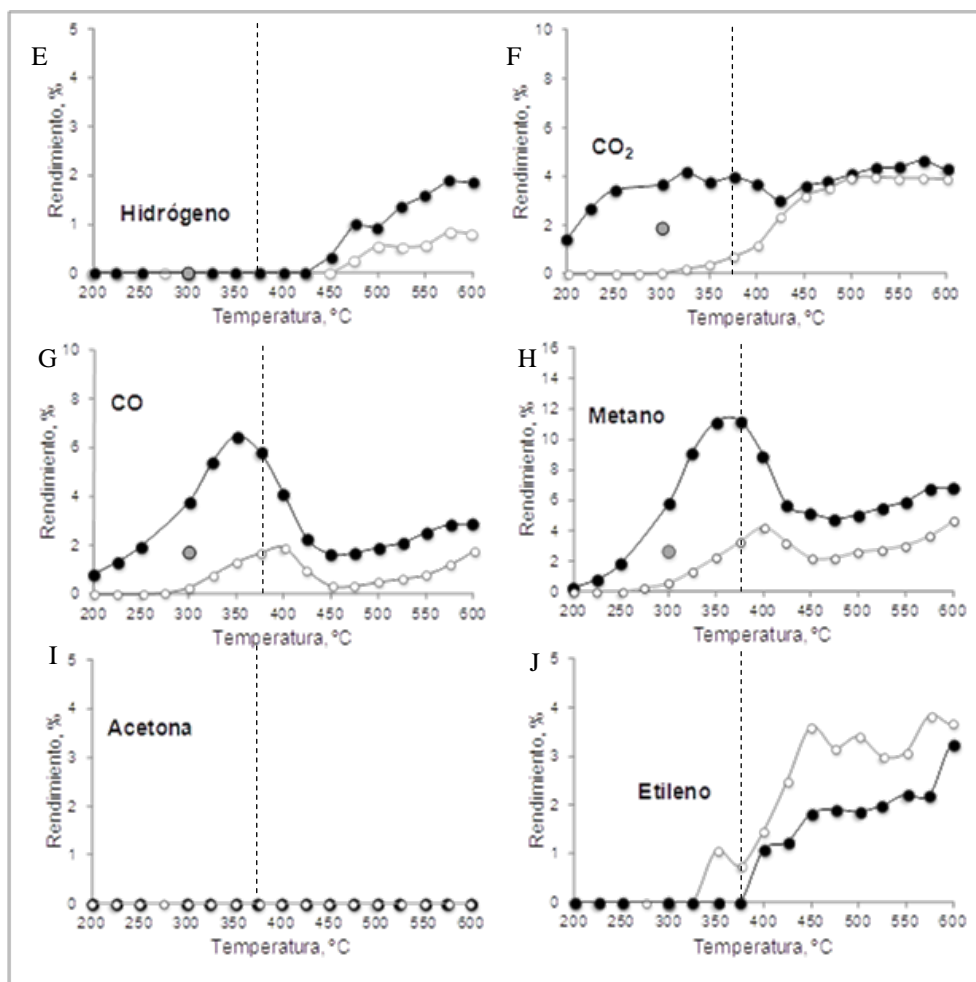


Figura 15. OPE sobre catalizador Pt/CeZr (% peso Pt:1,3) Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función de la T_R . Símbolos blancos: reacción homogénea; negros: catalizador; gris: ensayo de control tras completar la serie. La línea discontinua señala la temperatura del agotamiento del oxígeno alimentado. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. W/F = 0,1 g cat·h/g etanol

oxígeno, se favorece la descomposición de acetaldehído (R14). Un comportamiento muy similar ha sido descrito por Schmal y col. en la OPE sobre monolitos de cobalto [34]. Observaron que a temperaturas entre 520 y 670 °C la conversión de etanol se mantenía constante pero la distribución de productos se modificaba; disminuía la selectividad de acetaldehído, y

aumentaban las de metano y CO, lo que indica que se descompone el acetaldehído formado (R14). Estos autores no explican a qué se debe este comportamiento y lo atribuyen a limitaciones de transferencia de masa.

La formación de hidrógeno viene acompañada de un aumento del rendimiento de CO₂ y un descenso significativo en el rendimiento de agua. Esto podría sugerir que la formación de hidrógeno no procede directamente de la oxidación parcial de etanol (R1), sino de la reacción de WGS (R25).

Tras la serie de ensayos a temperaturas crecientes se repite un ensayo a 300°C para comprobar si el catalizador sigue manteniendo su actividad. Como se puede comprobar en la Figura 15 (símbolos grises) no se observa desactivación importante, con diferencias dentro del margen de error experimental. Sin embargo, el análisis termogravimétrico del catalizador usado muestra un depósito de 0,12 g C/g de catalizador. Este resultado parece indicar que la formación de depósitos de carbón en el caso del Pt/CeZr no afecta a la actividad del catalizador.

3.3.2.1.4 Pt/Ce P

Los resultados obtenidos en presencia del catalizador Pt/Ce P son muy similares a los obtenidos con el Pt/CeZr en conversión y rendimiento a los diferentes productos (Figura 16). La conversión de etanol es ligeramente superior a la obtenida en la reacción homogénea (hasta 400° C) y aumenta con la T_R hasta 450° C, temperatura a partir de la cual se estabiliza en valores similares a los de la reacción sin catalizador.

El agotamiento de oxígeno se produce a 375° C, lo que significa que entre 375 y 450° C el aumento de la conversión de etanol no se debe a la reacción con oxígeno sino a reacciones anaerobias. La distribución de productos indica que en presencia de oxígeno, el catalizador Pt/Ce P

favorece las mismas reacciones que el catalizador Pt/CeZr, esto es, la deshidrogenación (R3) y la oxidación total de etanol (R7).

Solamente se detecta hidrógeno a temperaturas superiores a 450° C, cuando no queda oxígeno en el medio de reacción, y su rendimiento aumenta con T_R hasta alcanzar un 8% a 600° C. El descenso del los rendimiento de agua, junto con el aumento del de CO₂, de forma análoga a lo observado con el Pt/CeZr confirman que el hidrógeno no procede directamente de la OPE (R1), sino del desplazamiento de gas de agua (R25), reacción simultánea a la descomposición de acetaldehído (R14).

Este catalizador ha sido estudiado en profundidad por Noronha y col. siendo objeto de varias publicaciones. En las primeras [20-22], los autores informan que, en condiciones muy similares a las utilizadas en estos ensayos, obtienen hidrógeno (0,7-0,8 mol/mol de etanol) lo que implica un rendimiento del 27% según nuestra forma de realizar los cálculos, y acetaldehído y metano como productos secundarios, sin especificar cantidades. Sin embargo, en un trabajo más completo publicado en 2008 [23], informan de unos resultados totalmente diferentes para experimentos en las mismas condiciones que en los trabajos anteriores. A $T_R < 400^\circ\text{C}$, los productos mayoritarios son agua y CO₂, con pequeñas cantidades de acetaldehído; no detectan hidrógeno hasta temperaturas superiores a 400°C. Los autores no detallan la conversión de oxígeno, que como se desprende de nuestros resultados resulta determinante para la obtención de hidrógeno. Estos datos concuerdan con los obtenidos en nuestros experimentos.

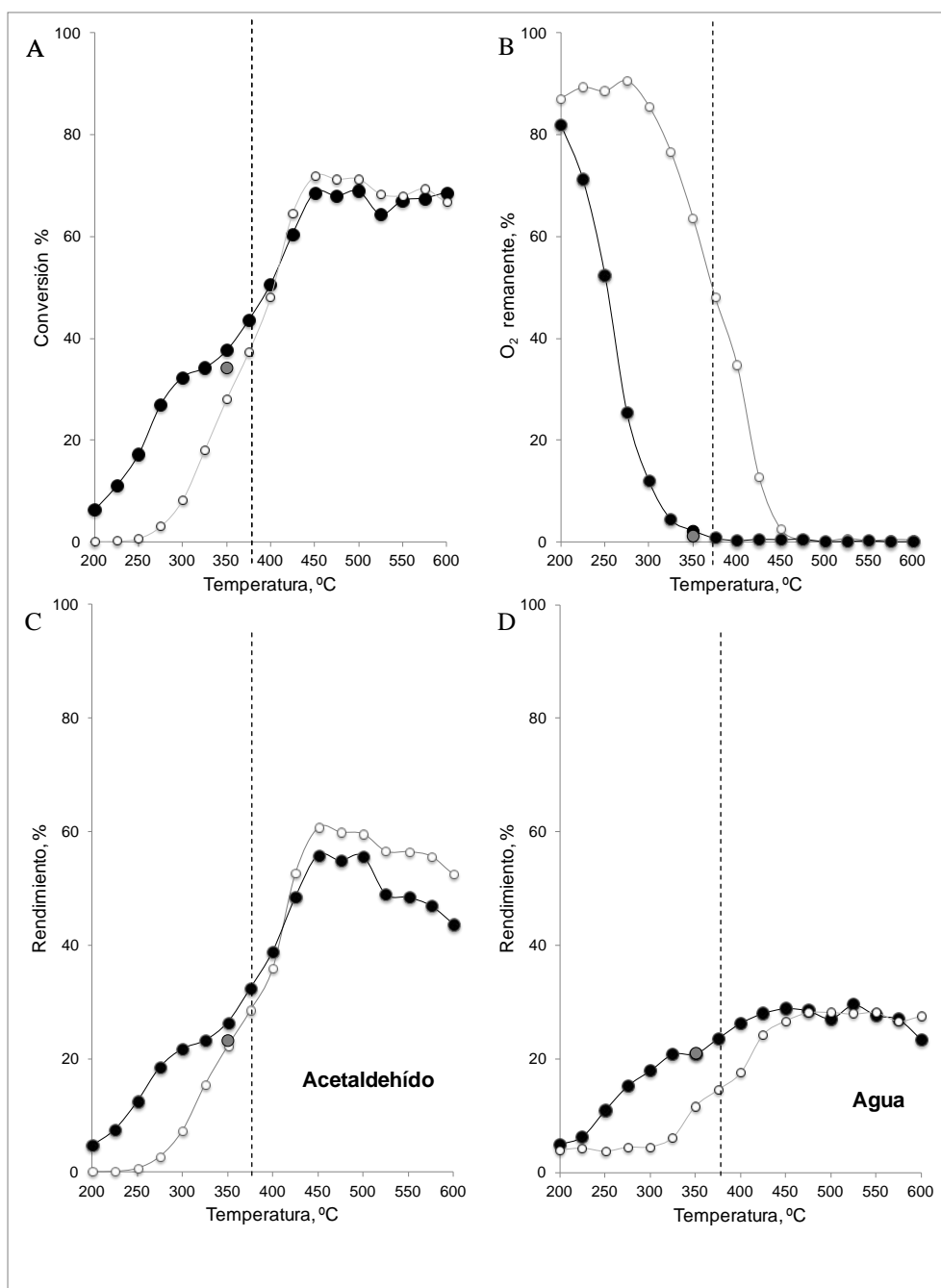


Figura 16. OPE sobre catalizador Pt/Ce P (Continúa en la página siguiente)

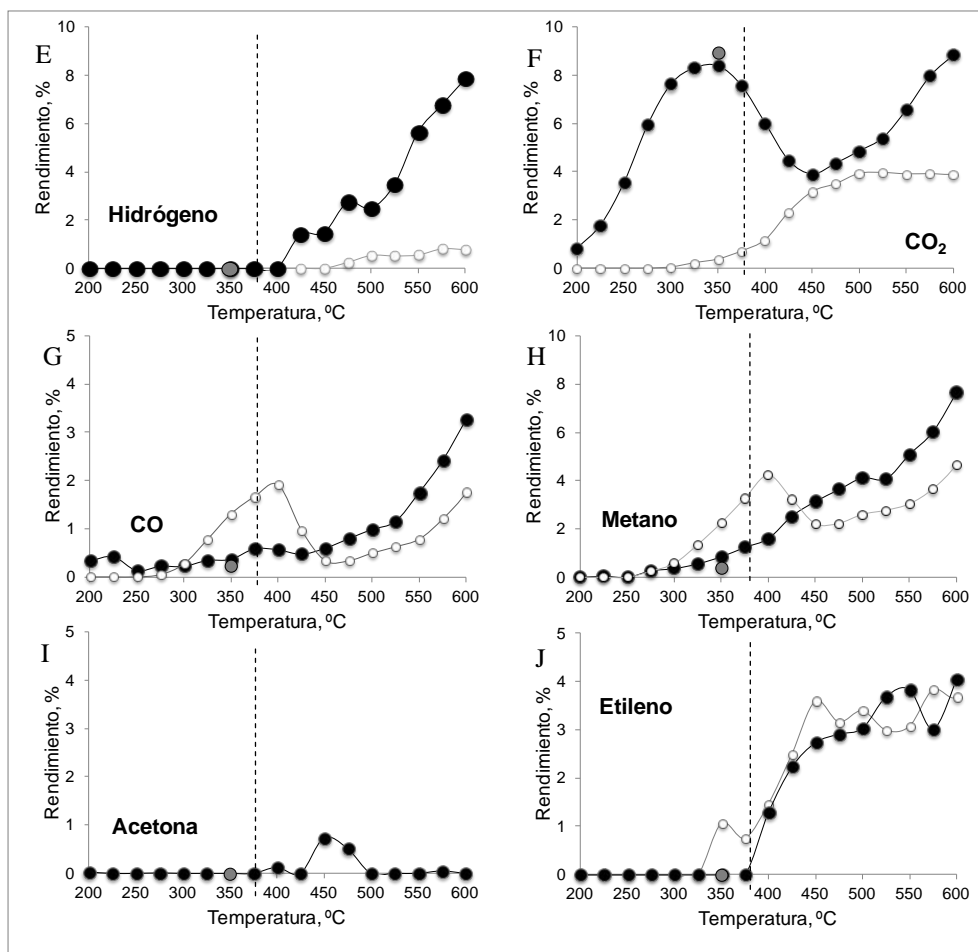


Figura 16. OPE sobre catalizador Pt/Ce P. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función de la T_R . Símbolos blancos: reacción homogénea; negros: catalizador; gris: ensayo de control tras completar la serie. La línea discontinua señala la temperatura a la que produce el agotamiento del oxígeno alimentado. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88 %. W/F = 0,1 g cat·h/g etanol

Como se puede comprobar en la Figura 16, el catalizador mantiene su actividad tras los ensayos realizados a pesar de que los ensayos termogravimétricos señalan que se han depositado 0,02 g C/g de catalizador. Si bien los datos de estos análisis no pueden usarse para comparar cuantitativamente con los depósitos encontrados en otros catalizadores (ya

que cada uno ha tenido una historia diferente), resulta significativo este valor tan bajo, lo que explicaría la estabilidad del catalizador.

3.3.2.2 Selección de catalizador para los estudios de OPE

Analizados los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores se concluye que en presencia de Pd/SmCe apenas se observan diferencias con la reacción homogénea, y además, no se obtiene hidrógeno más que a nivel de trazas; por este motivo, se descartó este catalizador para los estudios posteriores. Los datos obtenidos con los dos catalizadores de platino, demuestran que ambos catalizadores actúan de forma similar. Por ello, en los apartados siguientes se resumen los resultados más significativos ilustrando el comportamiento únicamente con uno de los dos catalizadores.

3.3.2.3 Efecto de la concentración de oxígeno

Para analizar la influencia de la razón entre las concentraciones de etanol y oxígeno en la alimentación, se ha elegido el Pt/Ce P, que es el catalizador que permite obtener un mayor rendimiento a hidrógeno. Este estudio se ha realizado manteniendo constantes el tiempo de residencia (0,1 g cat·h/g etanol), y la concentración de etanol (8 % molar). Se ha modificado la concentración de oxígeno, de forma que sea igual a la de etanol, (8 %) o la mitad, (4 %). Aunque la estequiometría de la OPE determina una razón oxígeno: etanol de 3:2, no se han evaluado concentraciones más altas de oxígeno para evitar trabajar en condiciones de inflamabilidad con la mezcla etanol-oxígeno.

Los resultados se presentan en la Figura 17. Se observa que al aumentar la concentración de oxígeno, aumenta también la conversión de etanol en todo el intervalo de temperaturas estudiado, pasando de un valor máximo del 70 al 90%.

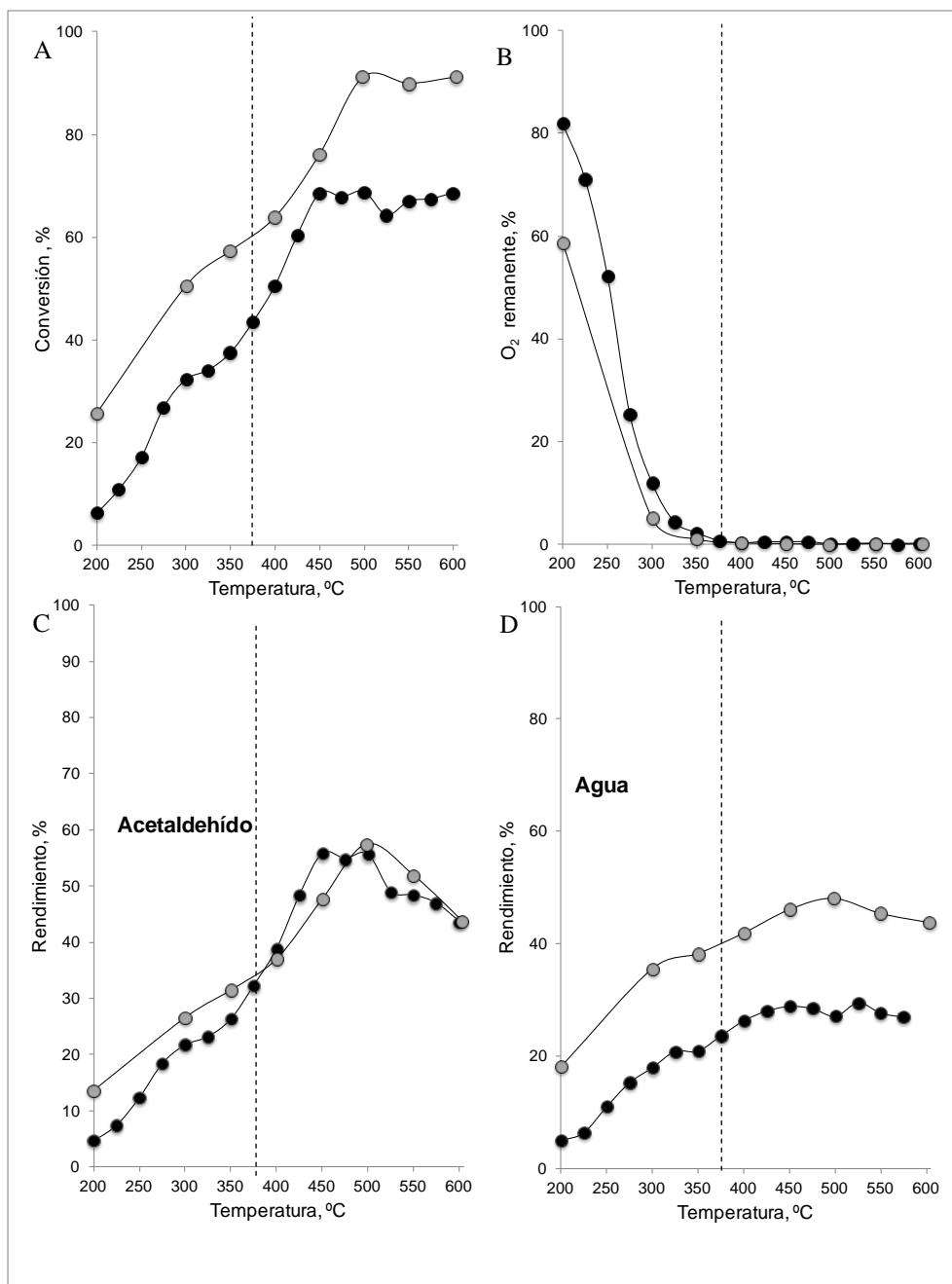


Figura 17. Influencia de la concentración de oxígeno en OPE. (Continúa en la página siguiente)

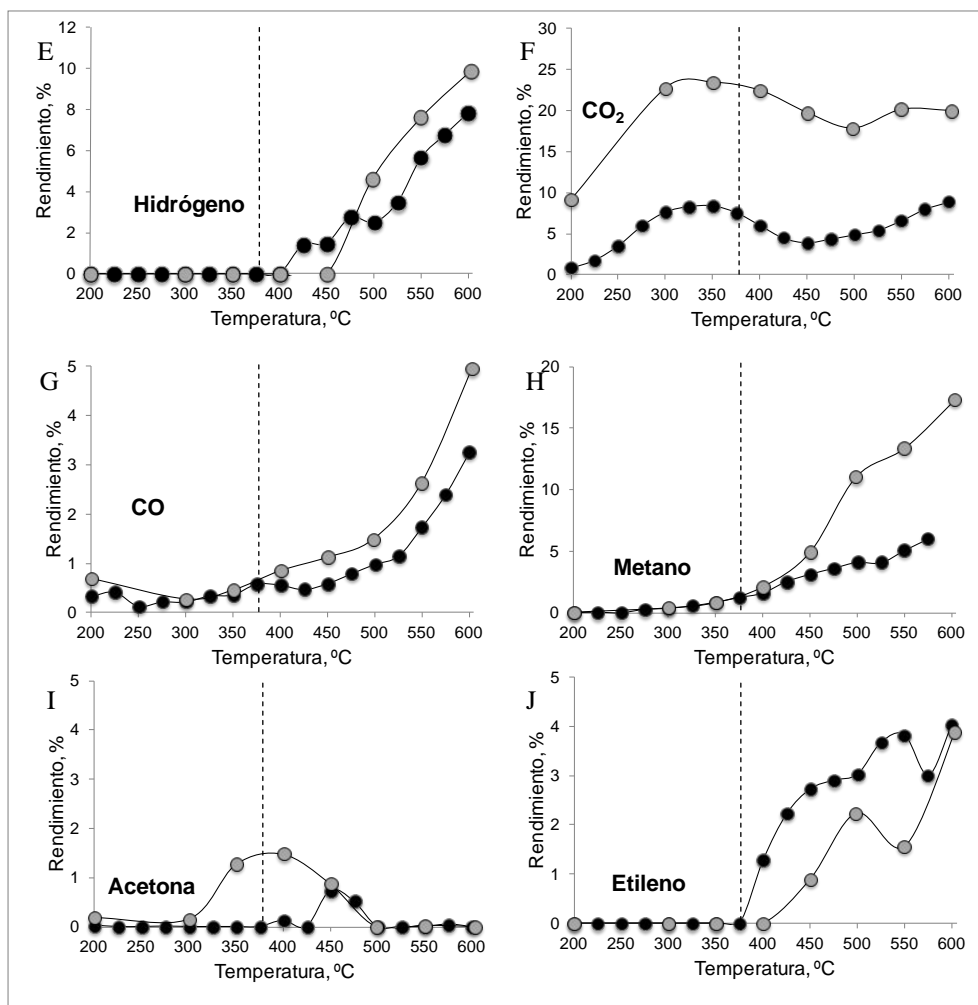


Figura 17. Influencia de la concentración de oxígeno en OPE sobre catalizador Pt/Ce P. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función de la T_R . La línea discontinua señala la temperatura del agotamiento del oxígeno alimentado. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. W/F = 0,1 g cat·h/g etanol. [EtOH]=8 % mol. [O₂]= 4 % (símbolos negros) ó 8 % mol (símbolos grises).

Para una concentración de oxígeno en la alimentación del 8 %, la conversión de etanol aumenta con la T_R hasta 450° C, y se mantiene constante a partir de esta temperatura, el mismo comportamiento que se ha observado con un 4 % de O₂ en la alimentación, si bien los valores de conversión son más altos cuanto mayor es la concentración de oxígeno.

Analizando los rendimientos a los diferentes productos, se observa un aumento de los de agua y CO_2 , debido a que la mayor concentración de oxígeno favorece la oxidación total del etanol (R7), mientras que el de acetaldehído apenas experimenta cambios. No obstante, resulta muy significativo que, aunque solamente se detecta hidrógeno cuando no existe oxígeno en el sistema ($T_R > 450^\circ \text{C}$), el rendimiento a H_2 es mayor cuanto mayor es la cantidad de oxígeno en la alimentación.

Otros grupos de investigación, como Schmal y col. [34], y Lu y col. [30] también han observado que un aumento de la concentración de oxígeno (hasta el valor estequiométrico), resulta beneficioso en la OPE, favoreciendo una mayor selectividad a hidrógeno. Puesto que la vía de formación de hidrógeno es el WGS (R25) del CO formado por descomposición de acetaldehído, se puede entender fácilmente que esta vía está favorecida con una razón molar etanol:oxígeno de 1, debido al mayor rendimiento a agua, que desplaza el equilibrio hacia la formación de hidrógeno y CO_2 y al aporte calórico extra aportado por la oxidación de etanol (R7).

3.3.2.4 Distribución de productos.

Como ha quedado demostrado en apartados anteriores, en la OPE de etanol el esquema reactivo es muy complejo; al mismo tiempo, la influencia de la reacción en fase homogénea es importante y puede enmascarar el papel real del catalizador. En este apartado se realizará un análisis de la distribución de productos, tomando únicamente los valores atribuibles al catalizador. Para ello, a cada dato de conversión y rendimiento obtenido en presencia de catalizador, se le ha restado el valor que se conseguía en ausencia del mismo.

La distribución de productos viene determinada principalmente por dos variables de proceso: la temperatura y el tiempo de residencia. Se ha estudiado la influencia de un aumento de la masa de catalizador sobre la distribución de productos, seleccionando para ello, tres temperaturas significativas:

- 325° C, temperatura a la que la contribución del catalizador es más importante.
- 450° C, temperatura a la que se alcanza conversión de etanol constante.
- 600 °C, temperatura a la que se obtiene el mayor rendimiento a hidrógeno.

3.3.2.4.1 Temperatura de reacción: 325° C

La contribución del catalizador Pt/Ce P es máxima a 325° C para un tiempo de residencia $W/F=0,1$ cat-h/g etanol (ver 3.3.2.1.4). La presencia del catalizador favorece un aumento de la conversión de etanol y de los rendimientos de acetaldehído, agua y CO_2 . Esto implica que el catalizador favorece la deshidrogenación de etanol (R3) y la oxidación total (R7). No se detecta hidrógeno, hecho que se atribuye a la presencia en el sistema de oxígeno sin reaccionar, con el que reacciona formando agua (R20) (Figura 18).

Al aumentar el tiempo de residencia a 0,5 g cat-h/g etanol, aumenta la conversión de etanol y los rendimientos de hidrógeno, metano, CO, agua y CO_2 . Esto significa que un aumento de la masa de catalizador favorece las reacciones primarias de oxidación total (R7) y deshidrogenación de etanol (R3). El acetaldehído, producto primario se descompone en metano y CO (R14). Aunque tampoco es descartable un cierto grado de descomposición

directa de etanol en hidrógeno, metano y CO (R5) ya que esta reacción es la suma de las reacciones (R3) y (R14).

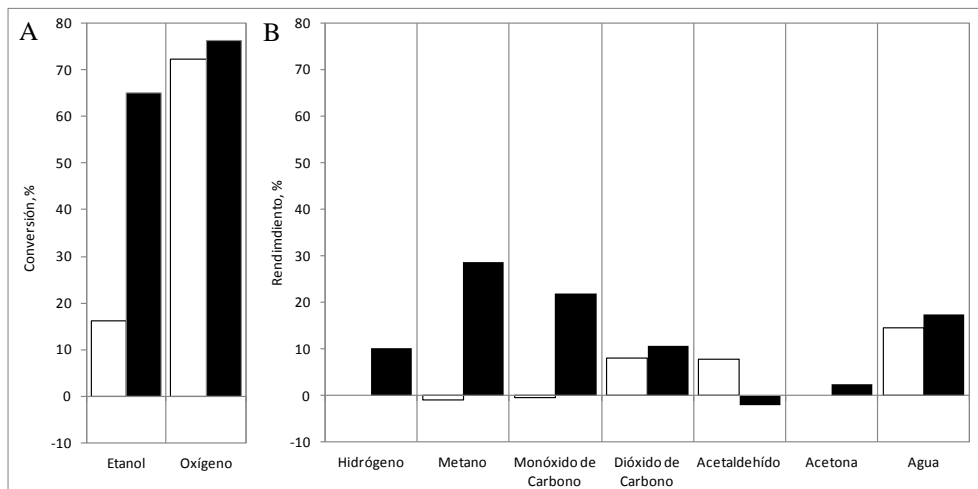


Figura 18. Distribución de productos en OPE sobre catalizador Pt/Ce P a 325° C. Conversión de etanol y oxígeno (A) y rendimiento a productos (B). Los valores mostrados se han calculado restando al valor total, el obtenido en la reacción en fase homogénea. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación con composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. T_R: 325 °C. W/F, g cat·h/ g etanol: 0,1 (blanco) y 0,5 (negro).

Noronha y col. encontraron que a 300° C existía un tiempo de residencia mínimo por debajo del cual no se obtiene hidrógeno con catalizadores de Pt/CeO₂ [20] aunque no explican las causas.

Si analizamos la conversión de oxígeno observamos un ligero aumento para W/F = 0,5 g cat·h/g etanol, respecto a la obtenida a W/F=0,1; Los datos mostrados en la Figura 18 se deben únicamente al efecto del catalizador. Sin embargo, la conversión total de oxígeno (debida al efecto conjunto del catalizador y de la reacción homogénea) para W/F = 0,5 es del 100 %, mientras que para W/F=0,1 es de 96 %. Existe por tanto una diferencia significativa: la presencia o no de oxígeno en el sistema. Estos datos corroboran que en la OPE no es posible obtener hidrógeno hasta que no se agota todo el oxígeno alimentado. A la vista de los resultados

obtenidos en nuestros ensayos parece claro que el hidrógeno procede de la deshidrogenación de etanol (R3). Mientras hay oxígeno en el sistema el hidrógeno se consume, formando agua (R20), y por tanto no se detecta hidrógeno hasta que no se agota todo el oxígeno alimentado. La presencia de mayor masa de catalizador hace que el oxígeno alimentado se consuma a menores temperaturas. Por tanto cuanto mayor es el tiempo de residencia, menor es la temperatura a la que se puede obtener hidrógeno, y mayor el rendimiento a este compuesto a una temperatura dada.

La Figura 19 muestra las vías preferentes en la OPE de etanol con el catalizador Pt/Ce P.

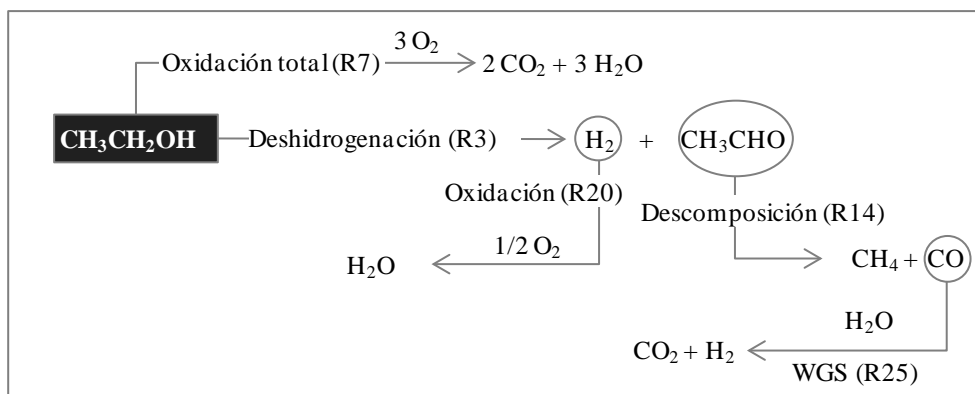


Figura 19. Vías reactivas preferentes en presencia catalizador Pt/Ce P a 325° C.

3.3.2.4.2 Temperatura de reacción: 450 °C

La contribución del catalizador Pt/Ce P a 450° C es mínima para un tiempo de residencia de 0,1 g cat·h/g etanol (Figura 20). Apenas se observan diferencias significativas dentro del margen de error experimental respecto a la reacción homogénea ni en conversión a etanol, ni en rendimiento a los diferentes productos. Un aumento del tiempo de residencia a 0,5 g cat·h/ g etanol, favorece una aumento del 19 % en la conversión de etanol respecto a la reacción homogénea. La transformación del etanol debe seguir vías

anaerobias, puesto que todo el oxígeno alimentado se ha consumido en la reacción homogénea.

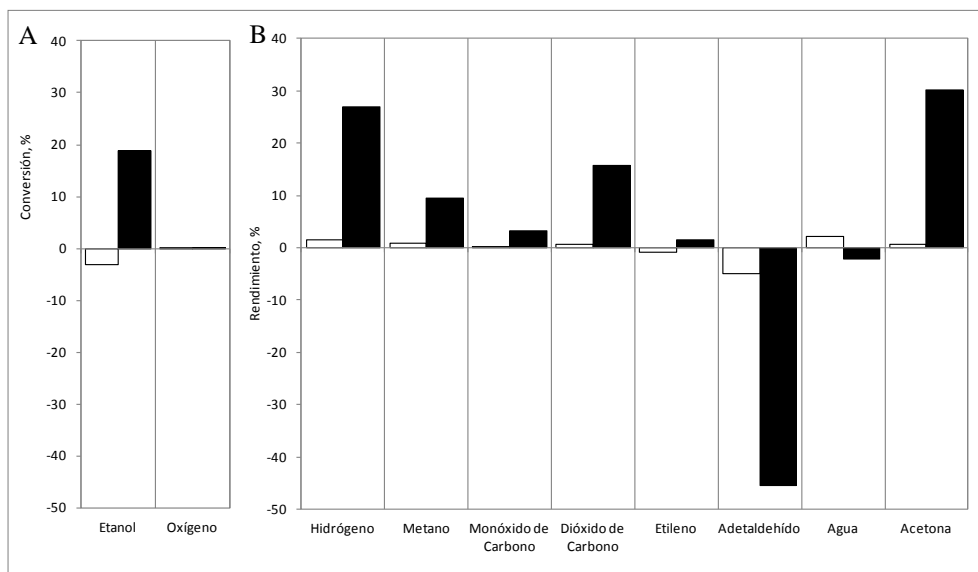


Figura 20. Distribución de productos en OPE a 450° C sobre catalizador Pt/Ce P.. Conversión de etanol y oxígeno (A) y rendimiento a productos (B). Los valores mostrados se han calculado restando al valor total, el obtenido en la reacción en fase homogénea. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación con composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. T_R: 450 °C. W/F, g cat·h/ g etanol: 0,1 (blanco) y 0,5 (negro).

La presencia de acetona entre los productos de reacción con un rendimiento del 30%, junto con el aumento del rendimiento a metano, ambos productos derivados del acetaldehído, nos lleva a concluir que el incremento en la conversión de etanol se debe a la deshidrogenación de etanol (R3). Así se explicaría además, el aumento del rendimiento de hidrógeno (27%). El acetaldehído formado como producto primario se descompone en metano y CO (R14) o se condensa para formar acetona (R26), esto explica el importante descenso en el rendimiento de este producto que ya se había observado a 325° C en menor medida. Similares resultados obtuvieron Idriss y col. durante la OPE de etanol sobre varios

catalizadores metálicos soportados en óxido de cerio, concluyendo que la formación de acetona se forma a partir del acetaldehído [37-38].

Atendiendo a la estequiometría de las reacciones implicadas (R14) y (R26), el CO debería presentar un rendimiento elevado, sin embargo apenas pasa de un 3%. Este hecho puede explicarse por el uso de soportes de CeO_2 , los cuales han resultado ser muy activos para la reacción de equilibrio de WGS (R25), lo que también explicaría el alto rendimiento a CO_2 observado, aunque no es descartable la formación de CO_2 por oxidación del CO por el del soporte.

Se detectan pequeñas cantidades de etileno, lo que indica que una pequeña parte del etanol sufre deshidratación (R6)

De todo lo anterior se puede deducir las principales vías reactivas en la OPE para el Pt/Ce P a 450°C , representado en la Figura 21

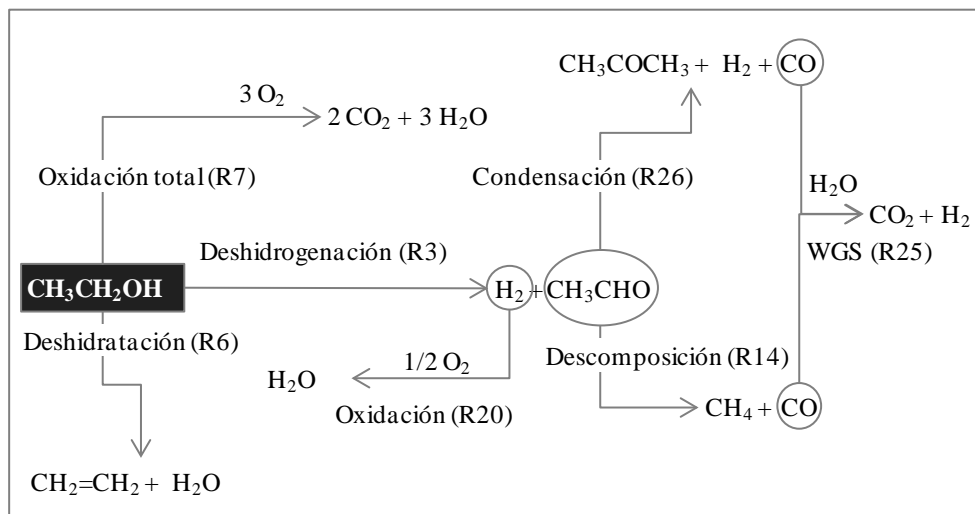


Figura 21. Vías reactivas principales en presencia catalizador Pt/Ce P a 450°C .

3.3.2.4.3 *Temperatura de reacción: 600° C*

Con el catalizador Pt/Ce P se obtiene el mayor rendimiento a H_2 a 600° C, para un tiempo de residencia de 0,1 g cat·h/ g etanol. La presencia del catalizador no modifica la conversión de etanol, que se mantiene en los mismos valores que en la reacción homogénea, pero sí actúa sobre la distribución de productos (Figura 22). Según se vió en el apartado 3.3.2.1.4 la reacción homogénea conduce a la deshidrogenación de etanol (R3), dando lugar a acetaldehído e hidrógeno; una parte del acetaldehído formado se descompone (R14), produciendo metano y CO. El CO experimenta WGS (R25) produciendo más hidrógeno y CO_2 .

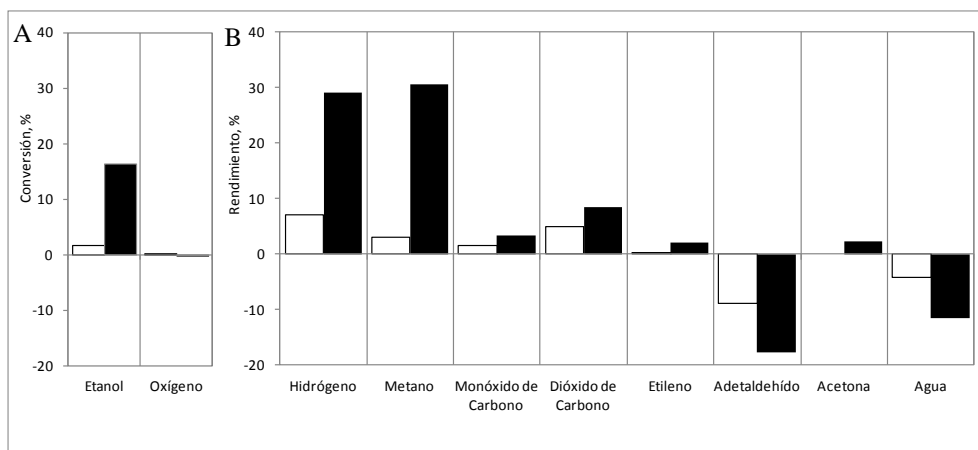


Figura 22. Distribución de productos en OPE a 600° C sobre catalizador Pt/Ce P. Conversión de etanol y oxígeno (A) y rendimiento a productos (B). Los valores mostrados se han calculado restando al valor total, el obtenido en la reacción en fase homogénea. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación con composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. T_R: 600 °C. W/F, g cat·h/ g etanol: 0,1 (blanco) y 0,5 (negro).

Un aumento del tiempo de residencia hasta 0,5 g cat·h/ g etanol favorece la conversión de etanol un 17 % respecto a la reacción homogénea (Figura 22). El etanol debe seguir vías reactivas que no impliquen consumo de oxígeno puesto este producto se agota mediante reacciones en fase homogénea.

Analizando la distribución de productos, observamos un aumento muy significativo en el rendimiento de metano (30%), y puesto que este producto procede de la descomposición de acetaldehído, se puede concluir que una mayor parte de etanol sufre deshidrogenación (R3). De esta forma se explica el mayor rendimiento observado a hidrógeno (30%).

Puesto que el rendimiento neto a acetaldehído es negativo, se debe concluir que éste se descompone en metano y CO (R14) o se condensa en acetona (R26). La proporción entre metano y acetona indica que la mayor parte del acetaldehído sigue la vía de descomposición. El rendimiento a CO es bajo en comparación con el de metano, debido a que este compuesto está implicado en el equilibrio de WGS (R25), que a esta temperatura está muy desplazado hacia la formación de H_2 y CO_2 [37]. Esto explica el descenso en el rendimiento de agua. Por las vías reactivas predominantes a 600° C son las mismas que a 450° C (Figura 21).

3.3.2.4.4 Esquema reactivo global en la OPE

De todo lo que se ha comentado en los apartados anteriores, se puede deducir el esquema reactivo global durante la oxidación parcial de etanol en presencia de catalizadores de platino (Figura 21).

El etanol puede sufrir dos tipos de reacciones primarias sin necesidad de otro reactivo: deshidrogenación a acetaldehído e hidrógeno (R3) o deshidratación a etileno y agua (R6), favorecida a temperaturas superiores a 450 °C. La presencia de oxígeno favorece además la reacción de oxidación total (R7).

Los productos primarios pueden sufrir a su vez otras reacciones consecutivas. Así, el acetaldehído, puede descomponerse en metano y CO (R14) o condensarse para dar acetona (R26), ambas reacciones están

favorecidas con al aumentar la temperatura. El etileno puede polimerizar y dar lugar a coque, una de las causas de desactivación de los catalizadores.

El hidrógeno formado puede reaccionar con el oxígeno y formar agua (R20). Esta reacción está muy favorecida termodinámicamente, por lo que no es posible detectar hidrógeno entre los productos de reacción hasta que no se agota todo el oxígeno alimentado.

La proporción final entre agua, hidrógeno, CO y CO₂ está condicionada por el equilibrio de gas de agua (R25).

3.3.2.5 Efecto del método de preparación catalizador.

El método de síntesis determina la actividad final del catalizador. En este trabajo se han utilizado dos métodos diferentes para preparar el catalizador de platino soportado en óxido de cerio. En el Pt/Ce P se ha utilizado un método clásico de precipitación para sintetizar el soporte, incorporando el metal a posteriori mediante impregnación (véase apartado 0); de esta forma el metal queda distribuido únicamente por la superficie del catalizador. Para el PtCe C, se ha usado el método de co-combustión [269] que permite la incorporación del platino a la vez que se sintetiza el soporte, quedando el metal distribuido por todo el volumen del catalizador.

Comparando los resultados obtenidos usando el catalizador PtCe C con los obtenidos con Pt/Ce P (Figura 23) resulta evidente que el método de preparación del catalizador determina la actividad del mismo. Mientras que en las condiciones ensayadas, la conversión de etanol en presencia de Pt/Ce P supera el 80 %, con PtCe C no llega siquiera al 40 %. Sin embargo con ambos catalizadores se tiene conversión total de oxígeno, lo que sugiere que la diferencia en la conversión de etanol se debe a reacciones anaerobias. Con el Pt/Ce P se obtienen cantidades relevantes de hidrógeno (10 %),

metano (30 %) y CO (22 %), mientras que estos productos apenas superan el nivel de trazas en presencia de PtCe C.

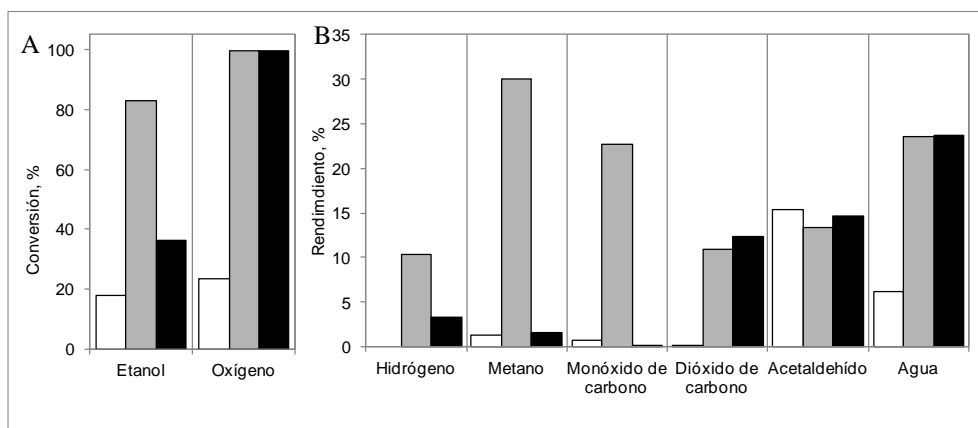


Figura 23. Influencia del método de síntesis en la OPE sobre catalizadores de platino. Conversión de etanol y oxígeno (A) y rendimiento a productos (B). Condiciones de reacción: T_R : 325° C; $W/F=0,5$ g cat·h/ g etanol. Alimentación con composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. Catalizador: Símbolos blancos: homogénea; grises: Pt/Ce P; negros: PtCe C

Estas diferencias se pueden atribuir a la diferente distribución del platino en el catalizador. El metal está más accesible a los reactivos en el Pt/Ce P, donde está localizado en la superficie del catalizador, que en el PtCe C, donde se distribuye por todo el volumen.

Atendiendo al esquema reactivo simplificado propuesto para el catalizador Pt/Ce P a 325° C (Figura 19), en el que se ha propuesto que la formación de hidrógeno, metano y CO se debe a la deshidrogenación de etanol (R3) y su posterior descomposición en metano y CO (R14), podemos concluir que estas reacciones tienen lugar sobre el platino.

Los rendimientos de agua y CO₂ son muy similares en ambos catalizadores, y muy superiores a los obtenidos en ausencia de catalizador.

Esto significa que la vía de formación de estos productos mediante oxidación total de etanol (R7) es común sobre ambos catalizadores y, por tanto, ocurre sobre el soporte de CeO_2 .

3.3.2.6 Desactivación

3.3.2.6.1 Influencia de la desactivación en la distribución de productos

El principal problema que aparece durante la OPE es la desactivación del catalizador con el tiempo. Este proceso ha sido observado en todos los catalizadores estudiados, siendo más o menos importante en función de las condiciones de reacción utilizadas. Sin embargo, muy pocos autores mencionan la desactivación en sus trabajos sobre OPE de etanol. Únicamente Noronha y col. [20] mencionan que el catalizador de Pt/CeO_2 se desactivaba con el tiempo y relacionan este fenómeno con la dispersión del Pt sobre el soporte y con la capacidad para almacenar oxígeno del catalizador (OSC), concluyendo que cuanto menores son ambas propiedades, la desactivación es más importante.

La desactivación no afecta por igual a todas las reacciones implicadas en la OPE de etanol (Figura 24). Por ejemplo, a 325°C , el Pt/CeO_2 pierde parte de su actividad, lo que se observa por una disminución en la conversión de etanol, pero no así en la de oxígeno. Los productos más afectados son hidrógeno, metano y CO cuyos rendimientos descienden ligeramente. También se observa un ligero descenso en el rendimiento de acetaldehído. Esto significa que únicamente se ve perjudicada la reacción de deshidrogenación de etanol (R3), lo que explica el descenso en el rendimiento a hidrógeno. Si se forma menos acetaldehído es lógico que los rendimientos de CO y CH_4 , procedentes de su descomposición (R14), también sean menores.

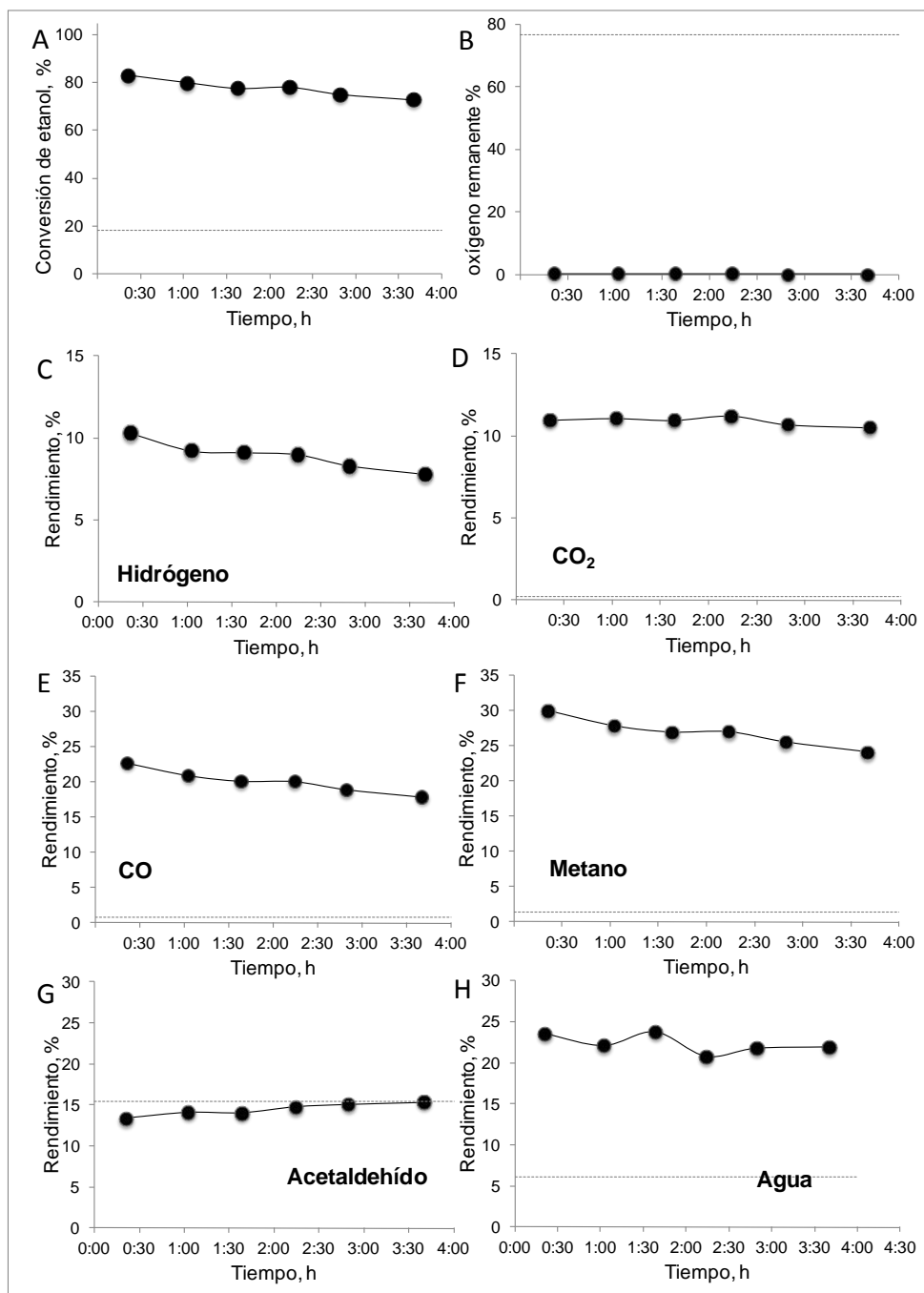


Figura 24. Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 325° C. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-H) Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. C. W/F=0,5 g cat•h/g etanol. Las líneas marcan los valores de la reacción en fase homogénea.

El rendimiento a CO_2 permanece constante, de igual modo que la conversión de oxígeno. Esto implica que la reacción de oxidación total de etanol, muy exotérmica, no se ve afectada por la desactivación (R7). El esquema reactivo simplificado y las reacciones afectadas por la desactivación se representan en la Figura 25

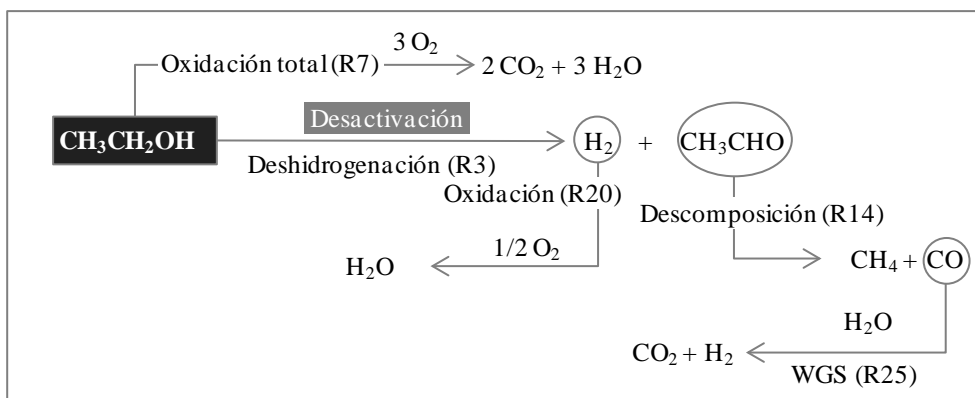


Figura 25. Influencia de la desactivación en el esquema reactivo sobre catalizador Pt/Ce P a 325°C .

A 450°C , (Figura 26) se observa un descenso en la conversión de etanol que en apenas 3 horas se sitúa en los valores obtenidos en ausencia del catalizador. La conversión de oxígeno es total durante todo el ensayo, al igual que lo observado a 325°C . Esto implica que la desactivación afecta en parte a las vías reactivas que no consumen oxígeno, esto es, la deshidrogenación (R3), si bien no evita esta reacción que se da incluso en fase homogénea.

Se observa un descenso significativo del rendimiento a acetona y un aumento del de acetaldehído con el tiempo de reacción, demostrando que el Pt/Ce P cataliza la reacción de condensación de acetaldehído (R26) y que la desactivación bloquea esta vía reactiva. Al cabo de tres horas, los rendimientos de ambos productos se sitúan en valores próximos a los obtenidos en la reacción en fase homogénea. Por otro lado, el rendimiento

de metano también disminuye con el tiempo, lo que indica que también se bloqueando la descomposición del acetaldehído (R14).

En cuanto a hidrógeno, producto de interés, se observa un notable descenso del 30% inicial hasta apenas un 2% en menos de tres horas.

Según el esquema reactivo simplificado presentado para el catalizador Pt/Ce P a 450° C (Figura 21), el hidrógeno procede de tres reacciones principalmente: deshidrogenación de etanol (R3), condensación de acetaldehído (R26) y WGS (R25). El bloqueo de las vías de deshidrogenación y condensación de acetaldehído explicaría este descenso en el rendimiento a hidrógeno y además, en el de CO, que mediante desplazamiento de gas de agua (R25) se convierte en hidrógeno y CO₂. De esta forma se explica también el descenso en el rendimiento a CO₂. La influencia de la desactivación sobre el esquema reactivo simplificado para el Pt/Ce P a 450° C se muestra en la Figura 27

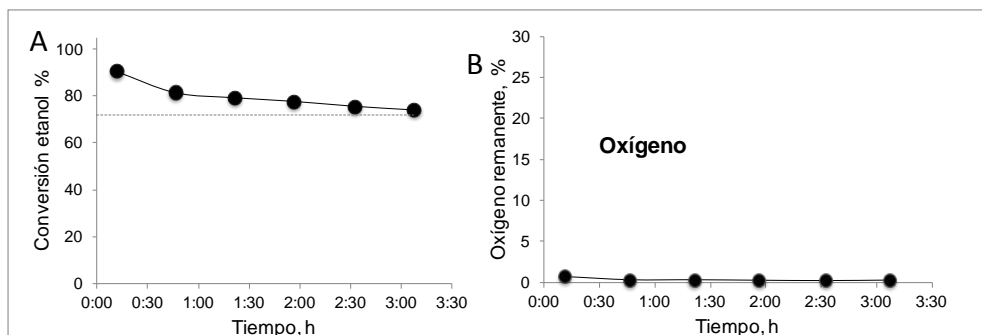


Figura 26. Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 450° C. (Continúa en la página siguiente)

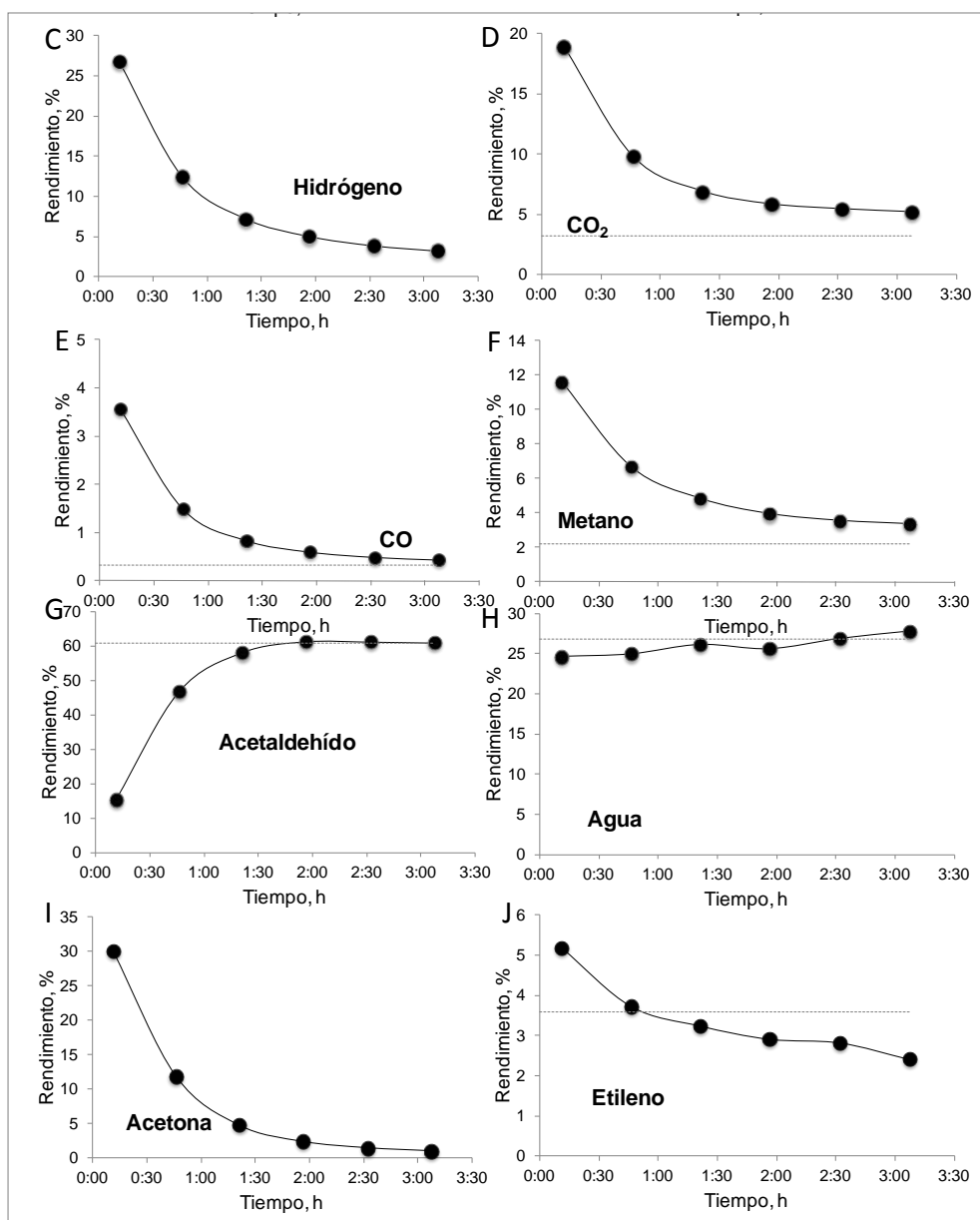


Figura 26. Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 450° C. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. T_R: 450° C. W/F=0,5 g cat•h/g etanol. Las líneas marcan los valores de la reacción en fase homogénea

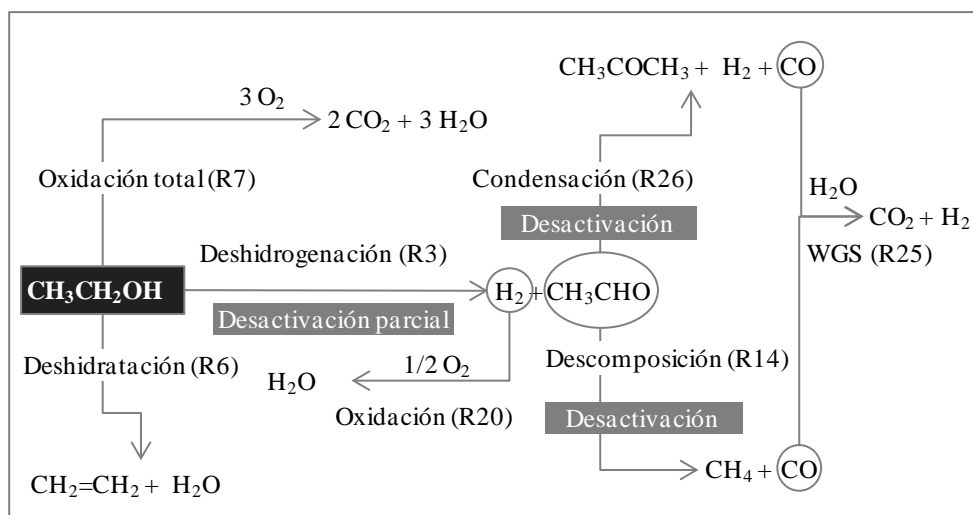


Figura 27. Influencia de la desactivación en el esquema reactivo sobre catalizador Pt/Ce P a 450° C.

A 600° C, la desactivación afecta a la conversión de etanol y a los rendimientos a casi todos los productos (Figura 28). Se observa una tendencia análoga a la observada a 450° C: disminuyen los rendimientos de hidrógeno, metano, CO, CO₂, y acetona y aumentan los de acetaldehído y agua. Puesto que el esquema reactivo simplificado propuesto para el Pt/Ce P a 600° C es equivalente al de 450° C, se puede aplicar el mismo razonamiento respecto a la desactivación, ya que afecta a los mismos productos (Figura 27). Se bloquean las vías de condensación (R26) y descomposición de acetaldehído (R14), de ahí que el rendimiento a este producto aumente con el tiempo. Estas dos vías reactivas generaban CO, que se transformaba en H₂ y CO₂ mediante WGS (R25). Por tanto el descenso del rendimiento de CO provoca un descenso en el rendimiento de CO₂ e hidrógeno.

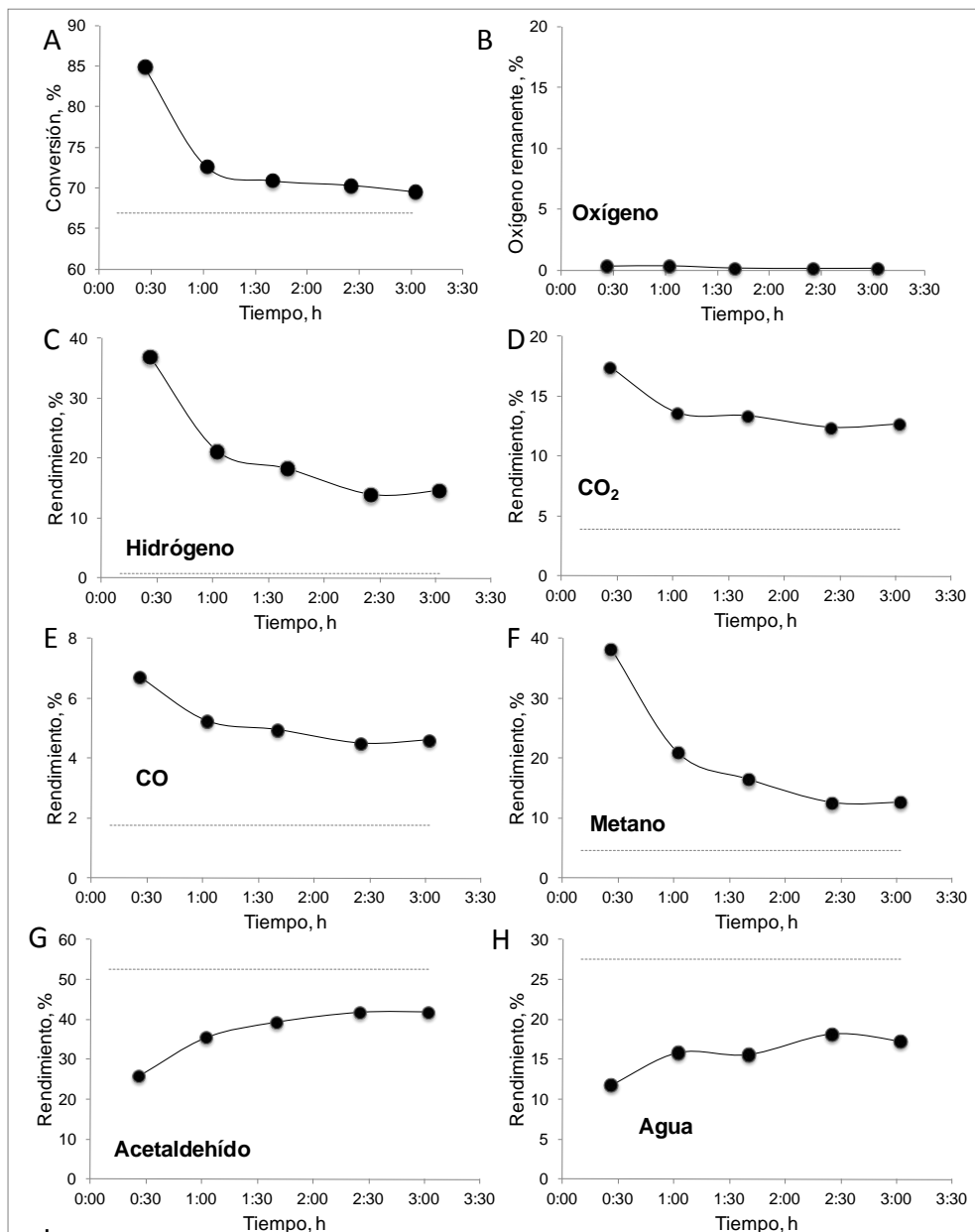


Figura 28. Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 600° C (Continúa en la página siguiente)

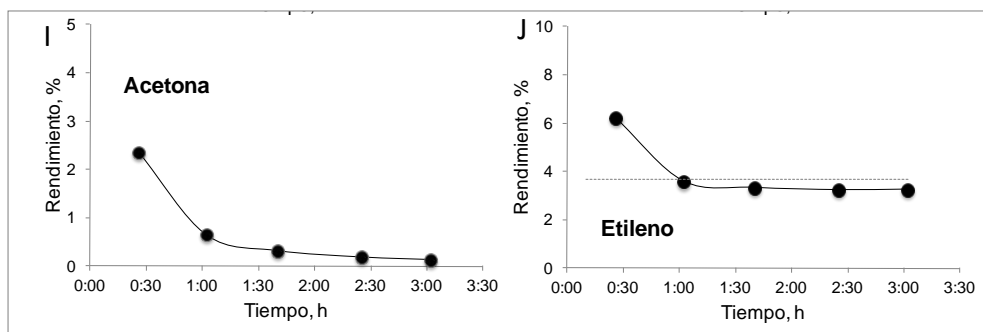


Figura 28. Estabilidad del catalizador Pt/Ce P en OPE a 600° C. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. T_R: 600° C. W/F=0,5 g cat•h/g etanol. Las líneas discontinúas marcan los valores de la reacción en fase homogénea

3.3.2.6.2 Factores que influyen en la desactivación

La temperatura de reacción es un factor determinante para la velocidad de desactivación del catalizador. Atendiendo al rendimiento a hidrógeno, producto de interés, se observa que cuanto mayor es la temperatura, mayor es el rendimiento inicial a este producto alcanzando un 37 % a 600° C. Sin embargo, también es más rápida la desactivación del catalizador Pt/Ce P (Figura 29). El metano, CO y CO₂ experimentan un comportamiento paralelo al hidrógeno ya que todos estos productos están implicados en varias reacciones consecutivas (ver apartado 3.3.2.6.1).

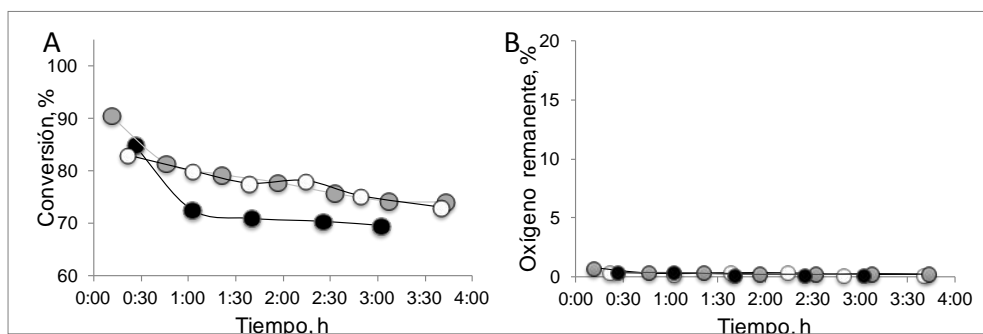


Figura 29. Influencia de T_R en la estabilidad del catalizador Pt/Ce P en la OPE Continua en la página siguiente

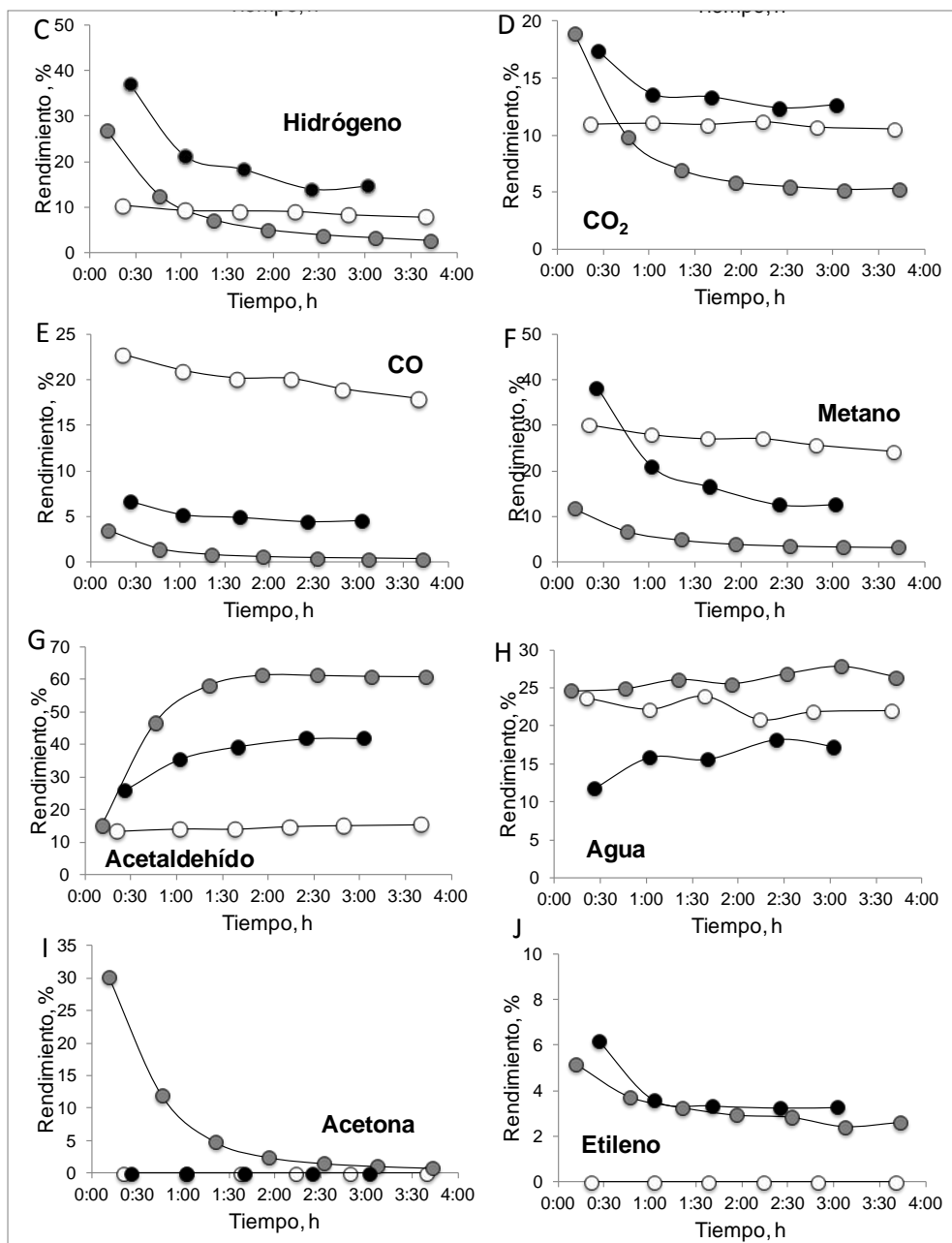


Figura 29. Influencia de T_R en la estabilidad del catalizador Pt/Ce P en la OPE. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. W/F=0,5 g cat•h/g etanol T_R : 600° C (negro); 450° C (gris); 325° C (blanco)

Otro factor determinante en la velocidad de desactivación del catalizador es el tiempo de residencia. En la Figura 30 se comprueba que, a $T_R = 300^\circ \text{C}$, para ambos tiempos de residencia existe desactivación, pero que ésta es más rápida cuanto menor es el tiempo de residencia. Cabe pensar que cuando se utilizan tiempos de residencia muy bajos a esta T_R , por ejemplo 0,1 g cat·h/g etanol (véase apartado 3.3.2.1.4), los rendimientos observados de metano, CO e hidrógeno son muy bajos o incluso nulos, si suponemos que el catalizador se ha desactiva muy rápidamente, probablemente, antes de que el sistema de análisis puede detectar. No obstante, este no es el único factor a tener en cuenta, puesto que cuando se utiliza un tiempo de residencia de 0,1 g cat·h/g etanol a 300°C , la conversión de oxígeno no es completa.

Noronha y col. explican por qué la desactivación durante el reformado autotérmico de etanol es menor a mayores tiempos de residencia en catalizadores de cobalto soportados sobre óxido de cerio [273]. Según estos autores, la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador es la principal causa de desactivación. El uso de soportes con alta movilidad de oxígeno, como el CeO_2 , favorecen la oxidación de estos depósitos, manteniendo libre la superficie y, por tanto, los catalizadores permanecen activos durante más tiempo [50]. Este proceso consta de varias etapas; en primer lugar, es necesaria la migración de átomos de oxígeno desde el interior del soporte hasta la interfase soporte-metal y posteriormente, su reacción con el carbono depositado sobre la superficie metálica. Para que estas etapas se lleven a cabo y el mecanismo surta efecto es necesario tiempos de contacto elevados, esto es, tiempos de residencia altos.

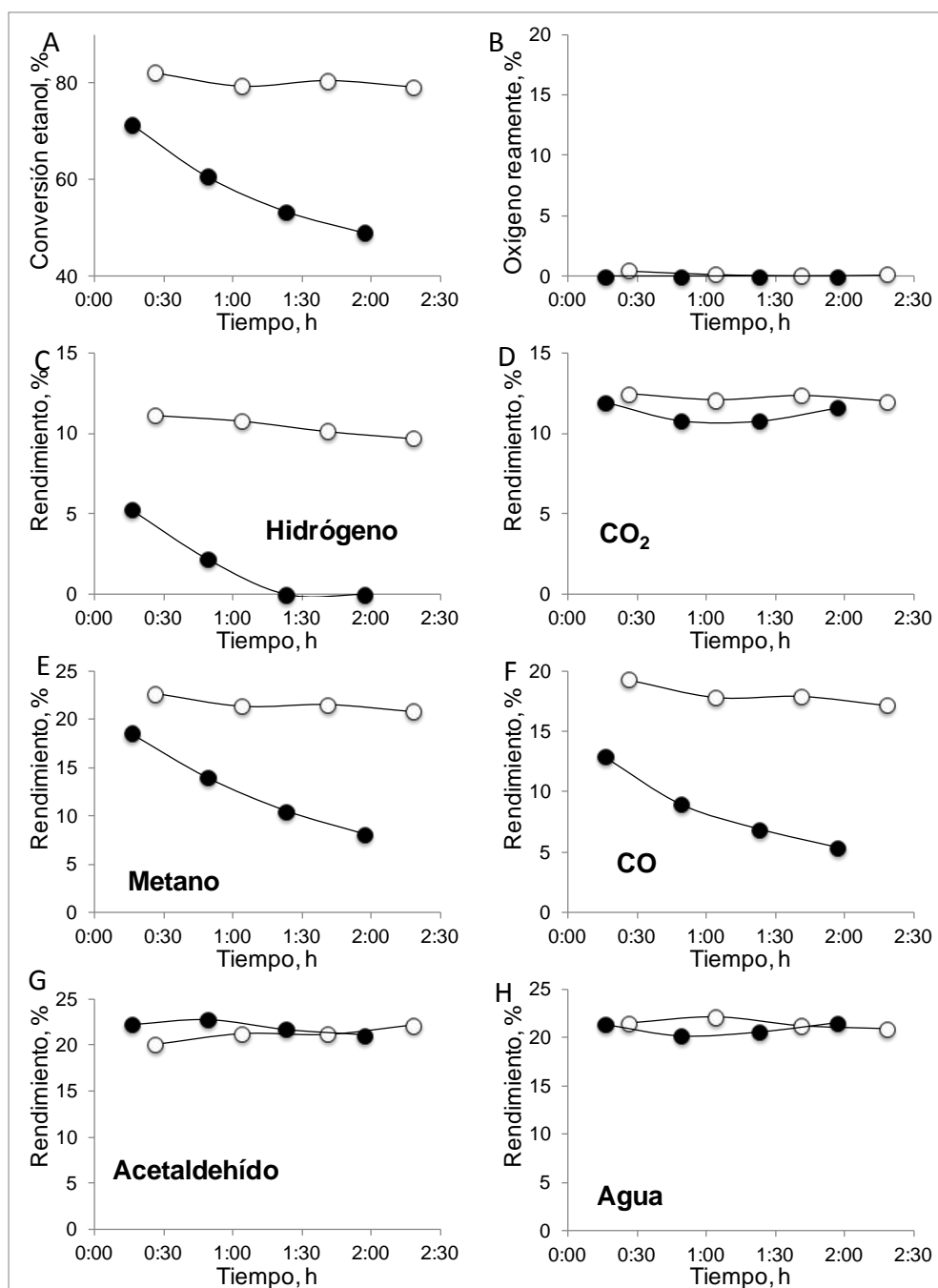


Figura 30. Influencia de W/F en la estabilidad del catalizador Pt/CeZr (% peso Pt:1,9) en la OPE a 300° C. Conversión de etanol (A), oxígeno remanente (B) y rendimiento a los principales productos (C-J). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88.; W/F, g cat-h/g etanol: 0,3 (negro); 0,5 (blanco)

3.3.2.7 Reactivación del catalizador

3.3.2.7.1 Causas de la desactivación

En apartados anteriores ha quedado demostrado que la desactivación es un fenómeno que afecta a todos los catalizadores de OPE (Figura 29 y Figura 30). Puesto que este fenómeno parece inevitable, antes de usar el catalizador en reactores de microcanales, resulta fundamental encontrar un método que devuelva la actividad del catalizador a los niveles iniciales. Para ello, es necesario conocer las causas de la desactivación del catalizador.

Muy pocos autores mencionan la desactivación en sus trabajos sobre OPE, sin embargo las referencias a este fenómeno es muy común en otras reacciones similares como el reformado de etanol. De estos estudios se concluye que la desactivación se debe principalmente a tres factores: formación de coque sobre la superficie del catalizador, sinterización de las partículas metálicas del catalizador o envenenamiento de los centros activos por parte de alguno de los productos intermedios de reacción (ver apartado 1.8).

Las únicas publicaciones que mencionan desactivación durante la OPE sugieren que la principal causa es la formación de depósitos de coque sobre el catalizador [19,28]. En teoría, durante la oxidación parcial, este fenómeno no estaría demasiado favorecido debido a la presencia de oxígeno como reactivo, que puede oxidar el carbono y por tanto eliminarlo en forma de CO o CO₂.

Para comprobar si durante los ensayos se han formado depósitos de coque en nuestros catalizadores, se han realizado análisis termogravimétricos a los catalizadores tras su uso en reacción. Los resultados demuestran la formación de depósitos carbonosos en todos los

catalizadores. La Figura 31 muestra los termogramas los catalizadores de Pt/Ce P y Pt/CeZr. No es posible establecer una comparación directa entre las muestras representadas debido a que, en la formación de depósitos carbonosos influyen tanto las condiciones de reacción como la historia del catalizador, y estas han sido diferentes para cada muestra.

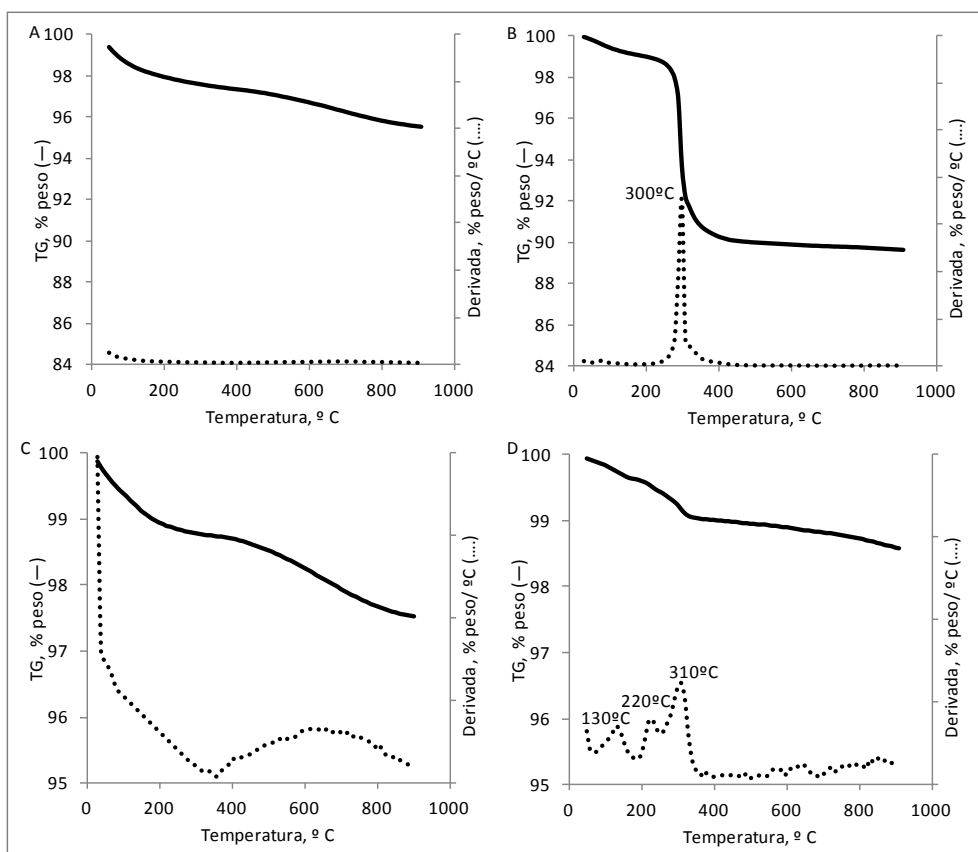


Figura 31. Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores de platino usados en OPE. Pt/CeZr: fresco(A) y usado(B); Pt/Ce P: catalizador fresco (C) y usado (D). Condiciones análisis: Temperatura: Ambiente – 950 °C; Velocidad calentamiento: 20° C/min; Flujo: 90 ml/min de 21 % O₂ en helio.

De los termogramas se deduce que los depósitos de coque formados durante los ensayos de OPE desaparecen al someterlos a una corriente de oxígeno a temperaturas superiores a 400° C. De aquí se puede concluir que si la formación de coque es la única causa de desactivación, es posible la

recuperación del catalizador, una vez desactivado, mediante un tratamiento de oxidación a temperaturas moderadas.

La sinterización del metal no es descartable ya que se está trabajando a temperaturas relativamente altas 600° C y la oxidación parcial de etanol es una reacción exotérmica lo que puede generar puntos calientes en el lecho catalítico, que provoquen la sinterización. Sin embargo, en los difractogramas de rayos X realizados a las muestras de catalizador usado no se detecta la presencia de platino, lo que indica que si se ha producido sinterización, no es lo suficientemente importante como para ser detectada por esta técnica. En todo caso, no creemos posible que la sinterización sea importante porque la distribución de productos observada y por tanto el esquema reactivo es diferente en función de la temperatura de reacción

El envenenamiento de los centros activos por parte de algún producto intermedio de reacción, también puede ser una causa de desactivación en nuestros catalizadores de platino. Noronha y col. concluyen que la formación de depósitos de carbono bloquea los sitios activos localizados entre el óxido y el metal en un catalizador de platino soportado sobre un óxido mixto de cerio y zirconio. Estos centros activos son los responsables de la descomposición de los productos intermedios de reacción [237]. Esto explicaría porqué en nuestros ensayos de OPE las reacciones que se desactivan más rápidamente, son las de descomposición de acetaldehído, producto primario de reacción.

Por otro lado Guil y col. señalan que el acetaldehído tiene mayor tendencia a adsorberse sobre los centros activos que el etanol, lo que provoca que éste no tenga acceso a los centros activos y, por tanto, se observa una pérdida de actividad [177]. Puesto que el producto principal en nuestros ensayos de OPE es el acetaldehído no podemos descartar el

fenómeno de envenenamiento. Si bien este fenómeno, al igual que la sinterización es irreversible y no se podrá recuperar el catalizador.

Existe otra posible causa de la desactivación del catalizador de platino. Antes de comenzar los ensayos de OPE la muestra de catalizador fresca es sometida a un tratamiento de reducción “in situ” para garantizar que el metal se encuentra en estado metálico. Puesto que la reacción de OPE usa oxígeno como reactivo es posible que durante la reacción se produzca una cierta oxidación del platino, $\text{Pt}^{\delta+}$. Este fenómeno sí sería reversible, y se podría recuperar la actividad del catalizador sometándolo a un nuevo tratamiento de reducción.

3.3.2.7.2 Tratamientos de recuperación

Una vez analizadas las posibles causas de desactivación de los catalizadores se van a buscar métodos que permitan recuperar la actividad de los mismos.

Se ha partido de un catalizador de Pt/CeZr con el que se siguió el procedimiento de análisis descrito en el apartado 3.2.3.6. Se comenzaron los ensayos a 200° C, y tras mantener la temperatura durante un tiempo y comprobar que no existía desactivación, se fue incrementando la temperatura de reacción 25° C y repitiendo el proceso. No se observó desactivación hasta alcanzar 350° C, donde se observó una desactivación importante: en 20 minutos la conversión de etanol cayó de 70 a 31% y el rendimiento de hidrógeno pasó de 12 a 2 %. Tras observar este fenómeno se repitió un ensayo a 325° C, temperatura a la que no se había detectado desactivación. Los resultados se muestran en la Figura 32. Las barras blancas corresponden al ensayo inicial y las grises al ensayo repetido tras permanecer a 350° C. Resulta evidente que el catalizador se ha desactivado.

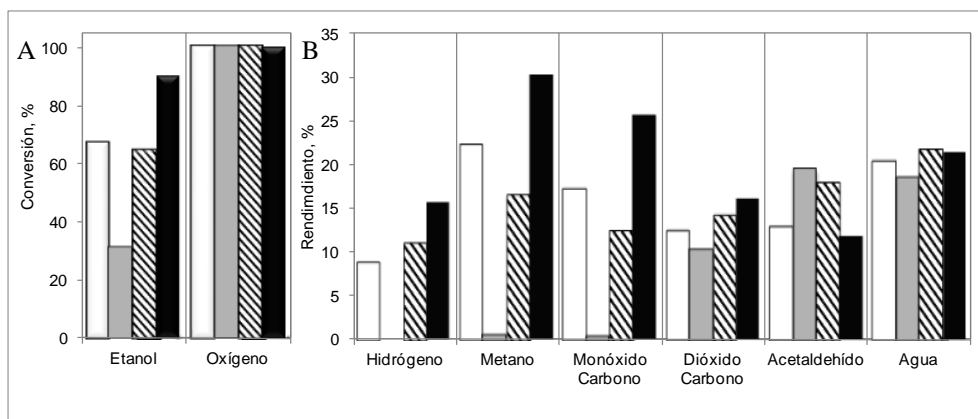


Figura 32. Reactivación del catalizador. Conversión de etanol y oxígeno (A) y rendimiento a los principales productos (B) en función de la historia del catalizador en la OPE sobre catalizador de Pt/CeZr (% peso Pt: 1,9). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:O₂:He = 8:4:88. T_R: 325°C. W/F=0,5 g cat•h/g etanol . Historia del catalizador: fresco (blanco), usado (gris), método A (trazos oblicuos), método B (negro)

Ante esta situación se han ensayado dos métodos para tratar de recuperar la actividad de esta muestra de catalizador, teniendo en cuenta las posibles causas de desactivación comentadas en el apartado anterior y que pueden ser reversibles, ya que la sinterización o el envenenamiento resultan irreversibles.

En primer lugar se ensayó el método A de reactivación que consiste en un tratamiento de oxidación durante una hora a 450° C con 0,28 mol/h de una mezcla de helio y oxígeno (4% mol). El objetivo de este tratamiento es eliminar los residuos de coque depositados sobre el catalizador, que se han detectado mediante los ensayos termogravimétricos realizados a las muestras de catalizador tras su uso en reacción. Los mismos termogramas demuestran que estos depósitos se pueden eliminar mediante oxidación a temperaturas superiores a 400°C.

Con este método, se consigue recuperar la actividad del catalizador hasta los valores iniciales (Figura 32). Esta recuperación por vía oxidativa

parece indicar que la desactivación se produce por depósito de residuos carbonosos en la superficie catalítica, que serían quemados durante la reactivación. La presencia de eteno entre los productos de reacción a altas temperaturas ($>450^{\circ}\text{C}$) podría confirmar la presencia de precursores de coque a bajas temperaturas, donde no se desorbe el intermedio olefínico, si bien, no es descartable su formación por la reacción de Boudouart

Tras permanecer 4 horas en reacción en las condiciones que detallan en la Figura 32, el catalizador se desactiva de nuevo. A continuación se ha ensayado un nuevo método de recuperación, método B, que consiste en el mismo proceso que el método A, seguido de una reducción a 500°C con 30 ml/min de H_2 , durante 1 h. Con este segundo tratamiento de reducción se pretende garantizar que el platino se encuentra en estado metálico, ya que es posible que durante los ensayos de OPE la presencia de oxígeno como reactivo modifique el estado de oxidación del platino, como se comentó en el apartado anterior.

Tras el método de recuperación B, se ha vuelto a repetir el ensayo en las mismas condiciones (Figura 32 barras negras). Se observa que se alcanza una conversión de etanol y un rendimiento a H_2 sensiblemente superiores a los obtenidos con la muestra fresca o tras el tratamiento de recuperación A. Más importante resulta el aumento de los rendimientos de metano y CO.

Si el tratamiento A (oxidación) limpia la superficie del catalizador, el efecto de la reducción consecutiva en el tratamiento B puede consistir en modificar el estado de oxidación del Pt y posiblemente, el del cerio del soporte.

Puesto que según el esquema de reacción propuesto para el catalizador Pt/Ce P a 325°C , el hidrógeno procede de la deshidrogenación

de etanol, podemos concluir que el estado más reducido del Pt es el que favorece la vía de deshidrogenación de etanol (R3). El mayor rendimiento de metano y CO observados tras el tratamiento de recuperación por el método B, indica que el estado metálico del platino también influye en la reacción de descomposición de acetaldehído (R14). Cuanto más reducido está el platino, mayor grado de descomposición.

Un comportamiento muy parecido ha sido descrito por Pereira y col. [274], quienes propusieron que la pérdida de actividad observada en el reformado oxidativo de etanol con catalizadores de cobalto estaba directamente relacionada con la oxidación de las partículas metálicas de cobalto por parte del oxígeno alimentado. El óxido de cobalto resultante favorecía la deshidrogenación de etanol a acetaldehído.

Queda abierta la cuestión de por qué la actividad tras el tratamiento B es superior a la inicialmente observada a igual temperatura. Cabe señalar que el ensayo “inicial” a 325° C se realizó tras ensayos a temperaturas inferiores en presencia de O₂ durante unas 5 horas, lo que podría haber iniciado la oxidación en pequeña extensión del catalizador. El ensayo a 325° C inmediatamente posterior a la reducción en el tratamiento de regeneración B se habría efectuado en un estado del platino más reducido que el anterior. Esta interpretación es coherente con resultados mostrados en el apartado 3.3.2.1.3 en los que la formación de hidrógeno en este catalizador se detecta sólo tras el agotamiento del oxígeno alimentado. Este agotamiento podría también favorecer una mayor proporción de átomos del metal en estado más reducido.

3.4 Conclusiones del estudio de la oxidación parcial

De todo lo expuesto en este capítulo, se puede concluir:

- En la oxidación parcial de etanol, la extensión de la reacción homogénea es importante, incluso a temperaturas tan bajas como 250° C, pero no genera hidrógeno en las condiciones de alimentación estudiadas. La conversión de etanol y la distribución de productos en la reacción homogénea están determinadas por la presencia de oxígeno en el sistema. Los productos mayoritarios son acetaldehído y agua.
- Con todos los catalizadores estudiados, la presencia o ausencia de oxígeno en el sistema reactivo afecta a la conversión de etanol y a la distribución de productos, por tanto al esquema reactivo.
- El etanol puede experimentar tres tipos de reacciones primarias: deshidrogenación a acetaldehído e hidrógeno (R3), deshidratación a etileno y de oxidación total (R7).
- Estos productos primarios pueden sufrir a su vez otras reacciones consecutivas. Así, el acetaldehído, puede descomponerse en metano y CO (R14) o condensarse para dar acetona (R26). El etileno puede polimerizar y dar lugar a coque, una de las causas de desactivación de los catalizadores.
- El hidrógeno generado puede reaccionar con el oxígeno y formar agua (R20). Esta reacción es muy exotérmica y está favorecida termodinámicamente, por lo que no es posible detectar hidrógeno entre los productos de reacción hasta que no se agota todo el oxígeno alimentado.
- La proporción final entre agua, hidrógeno, CO y CO₂ está condicionada por el equilibrio de gas de agua (R25).

- En las condiciones estudiadas, la formación de hidrógeno no se puede atribuir a la reacción de oxidación parcial de etanol. El esquema reactivo que da lugar a la formación de H_2 se debe a la acción combinada de la deshidrogenación de etanol (R3), la condensación de acetaldehído (R26) y WGS (R25). El alcance de estas reacciones es diferente según la temperatura de reacción.
- El catalizador Pd/SmCe, aunque muy efectivo para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de metanol, no es activo en la oxidación parcial de etanol. Su presencia favorece la deshidrogenación de etanol y solamente permite obtener hidrógeno a niveles de trazas.
- Los catalizadores de platino (Pt/Ce P y Pt/CeZr), muestran un comportamiento muy similar en la OPE. Ambos son capaces de producir hidrógeno a partir de etanol, en las condiciones en las que se ha agotado el oxígeno alimentado al sistema.
- Para ambos catalizadores de platino, a mayor tiempo de residencia, menor temperatura para agotar el oxígeno alimentado y, por tanto, menor es la temperatura la que se puede obtener hidrógeno y mayor el rendimiento a este compuesto a una temperatura dada.
- El rendimiento a hidrógeno aumenta al incrementar la temperatura de reacción y el tiempo de residencia. El mayor rendimiento a hidrógeno conseguido en los ensayos de OPE es del 37 %, que equivale a 1,1 mol de hidrógeno por mol de etanol, y se ha obtenido en presencia del catalizador Pt/Ce P a 600° C.
- El aumento de la concentración de oxígeno alimentado aumenta el rendimiento de hidrógeno obtenido. Aunque el oxígeno no interviene directamente en la formación de hidrógeno, genera un mayor rendimiento de

agua y por tanto el desplazamiento del equilibrio del gas de agua (R25) hacia la formación de hidrógeno.

- Los catalizadores estudiados sufren desactivación que afecta de forma selectiva a algunas reacciones implicadas, siendo las vías reactivas responsables de la formación de hidrógeno las más perjudicadas. Afecta a la deshidrogenación de etanol (R3) y, sobre todo a las reacciones secundarias de condensación (R26) y descomposición de acetaldehído (R14). Al frenar ambas reacciones la concentración de CO es menor, por lo que el equilibrio de WGS (R25) no es favorable a la formación de hidrógeno.
- La desactivación del catalizador es más rápida cuanto mayor es la temperatura de reacción, y menor el tiempo de residencia.
- La deshidrogenación de etanol (R3) se produce sobre las partículas metálicas del catalizador. El grado de avance de esta reacción está determinado por la accesibilidad del platino a los reactivos y por el estado de oxidación del metal, siendo el estado más reducido, el que favorece esta reacción. De igual modo, un estado reducido del metal favorece una mayor descomposición de acetaldehído en CH_4 y CO (R14).
- La pérdida de actividad de los catalizadores de platino en la OPE se debe a la combinación de dos factores: formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, y oxidación parcial del platino metálico, $\text{Pt}^{+\delta}$. Es posible la recuperación de la actividad a los niveles iniciales. Este tratamiento de reactivación consta de dos etapas sucesivas: en primer lugar un tratamiento con oxígeno a temperatura moderada (450°C). Este primer paso facilita la eliminación de los depósitos de coque. Seguido de un tratamiento con hidrógeno a 500°C . Este proceso se devuelve al platino a su estado metálico original.

3.5 Implicaciones prácticas.

Todos los catalizadores investigados en oxidación parcial de etanol se desactivan en apenas unas 2 o 3 horas, según las condiciones de reacción. Aunque se han encontrado métodos de regeneración de la actividad eficientes, estos llevan un tiempo de dos horas y media. Esto hace inviable su utilización como recubrimiento de las paredes de los microcanales, ya que el tiempo de vida útil del catalizador es menor que el tiempo necesario para recuperar su actividad. Además, el máximo rendimiento a hidrógeno alcanzado (1,1 mol H₂ por mol de etanol) es insuficiente para una utilización eficiente de esta reacción en reactores de microcanales.

Por otra parte, el estudio del mecanismo y esquema reactivo demuestra que la formación de hidrógeno proviene de reacciones distintas a la oxidación parcial propiamente dicha.

Por estas razones se decidió buscar alternativas que permitan obtener hidrógeno a partir de etanol con estabilidad y rendimiento aceptables, dejando la investigación de la OPE y pasando al estudio del reformado con vapor de etanol, reacción que, aún siendo endotérmica, puede alcanzar un rendimiento bastante alto de hidrógeno, hasta 6 moles por mol de etanol.

Capítulo 4
Reformado con vapor de etanol

4 Reformado con vapor de etanol (RE)

Al inicio este proyecto (septiembre del 2007), y en base al estudio bibliográfico de las diferentes vías para obtener hidrógeno a partir de etanol, para elegir la más adecuada para su estudio y aplicación a reactores de microcanales (ver apartado 1.5). Se seleccionó la oxidación parcial de etanol, ya que los resultados publicados resultaban muy prometedores. Nuestros estudios demostraron que la oxidación parcial de etanol no responde a las expectativas generadas: los catalizadores se desactivan rápidamente y más importante aún, el rendimiento a hidrógeno obtenido es muy bajo, un 37% como máximo (ver apartado 3.3.2). Varias publicaciones [23, 25-27] de los años posteriores (2008-2009) han venido a corroborar nuestras conclusiones.

Ante esta situación, se decidió estudiar otras vías reactivas alternativas. De todas ellas, la más atractiva, por producir un mayor rendimiento, es el reformado con vapor. Se trata de una reacción bien conocida, que permite obtener hasta 6 moles de hidrógeno por mol de etanol frente a los 3 que se obtienen como máximo con la oxidación parcial, y que ha sido objeto de estudio durante varios años. En principio se había descartado como primera opción, porque los estudios publicados advertían de la desactivación de los catalizadores. Sin embargo, este mismo fenómeno ocurre en la oxidación parcial y hemos sido capaces de desarrollar un método que permite la recuperación de la actividad a los niveles iniciales. Sobre esta base, la desactivación de los catalizadores de reformado con vapor de etanol no debería resultar un problema para su uso en reactores de microcanales, siempre que seamos capaces de regenerarlos.

Por tanto, al comienzo de esta nueva etapa de investigación, el objetivo fue tratar de aprovechar la experiencia adquirida en el estudio de la oxidación parcial de etanol, para aplicarla al reformado con vapor. Se trata de desarrollar sistemas catalíticos eficaces que permitan obtener un buen rendimiento a hidrógeno y que se puedan utilizar como recubrimiento de las paredes de los microcanales. Se partió de los mismos catalizadores de platino que se han utilizado en los ensayos de oxidación parcial, y que estudios previos en bibliografía demuestran que son activos en la reacción de reformado de etanol. En función de los resultados obtenidos se optimizarán las condiciones de proceso de forma que permitan obtener un mayor rendimiento a hidrógeno, con la mayor estabilidad del catalizador. En caso de observar desactivación en los catalizadores, se estudiarán métodos que permitan la recuperación de la actividad, tomando como punto de partida los ensayos para la regeneración de los catalizadores en oxidación parcial (ver apartado 3.3.2.7)

4.1 Selección de catalizadores para RE.

Tras la revisión bibliográfica se seleccionaron tres tipos de catalizadores para los ensayos de reformado con vapor de etanol. En primer lugar se optó por un catalizador de níquel y lantano sobre un soporte de alúmina (NiLa/Al) [275]. El níquel es un metal relativamente barato que resulta ser muy activo para el RE. Es bien conocido que el uso de alúmina como soporte lleva asociados problemas de desactivación [47]. Sin embargo, varios estudios han demostrado que el uso de lantano permite neutralizar la acidez del soporte y mejora la estabilidad de catalizadores de níquel [79-81].

En segundo lugar se optó por un catalizador de rodio (Rh/SmCe). Este metal parece ser muy activo para la obtención de hidrógeno mediante reformado de etanol [212-235]. Se ha optado por un soporte que contiene un 80% de óxido de cerio dopado con óxido de samario. Esto nos permitirá analizar el efecto que tiene la introducción de Sm_2O_3 , en la red de CeO_2 . Se trata del mismo procedimiento que resultó muy favorable en la reacción de reformado con vapor de metanol [268]. Por la similitud entre ambas reacciones, se espera que también lo sea en reformado con vapor de etanol.

El platino resulta una alternativa más barata al rodio pero igualmente efectiva [55, 239]. Se seleccionaron dos catalizadores de platino: Pt/Ce P y Pt/CeZr. El Pt/Ce P está soportado en óxido de cerio y el Pt/CeZr en un óxido mixto de cerio y zirconio. Este último catalizador es el que mejores resultados mostró en nuestros ensayos de oxidación parcial de etanol.

4.2 Experimental

4.2.1 Síntesis de los catalizadores

4.2.1.1 Rh/SmCe

Para este catalizador se ha usado el mismo soporte que para el Pd/SmCe (ver apartado 4.2.1.1). El rodio (2 % en peso) se incorpora por impregnación a humedad incipiente a partir de una disolución de RhCl_3 . El catalizador se deja secar toda la noche a temperatura ambiente y después se seca en la estufa 2 h a 120 °C para eliminar totalmente el agua. La calcinación se realiza en las mismas condiciones que se han descrito para el Pd/SmCe (ver apartado 4.2.1.1)

4.2.1.2 Pt/CeZr y Pt/Ce P

La síntesis de estos catalizadores se ha descrito en la sección de OPE. (ver apartado 3.3.2.1.3 y 3.3.2.1.4). El contenido de platino en ambos catalizadores es del 1,2 % en peso.

4.2.1.3 NiLa/Al

Este catalizador se sintetizó siguiendo el método descrito [275]. Se partió de γ -Al₂O₃ comercial y se impregnó con una solución de nitrato de lantano para incorporar un 15 % en peso de lantano. Tras secar, la muestra resultante se calcinó a 900° C durante 4 h. A continuación se repitió el proceso impregnando la muestra de alúmina y lantano con una solución de nitrato de níquel, para añadir un 15 % en peso de níquel. La calcinación se realizó a 900 °C durante otras 4 h.

4.2.2 Técnicas de caracterización de catalizadores

Los catalizadores se han caracterizado por las técnicas técnicas de área superficial, difracción de rayos X y termogravimetría. Estas técnicas se han descrito en el apartado 3.2.2.

4.2.3 Ensayos catalíticos en RE

4.2.3.1 Descripción del equipo de reacción de RE

En los ensayos de reformado con vapor de etanol se usó el mismo equipo que se utilizó en los de oxidación parcial, ligeramente modificado. Los ensayos de RE se han realizado a presión atmosférica y temperaturas entre 200 y 700° C, en un reactor tubular de lecho fijo, situado dentro de un horno programable (Figura 33). Todo el conjunto se encuentra dentro de una caja calefactada a una temperatura de 150° C.

Una mezcla de etanol y agua se alimenta al sistema mediante una bomba perfusora Becton Dickinson, conectada a un evaporador, que se mantiene a 188°C . La bomba suministra caudales volumétricos constantes. La transformación de caudal volumétrico en caudal másico requiere conocer la densidad de la mezcla agua-etanol. Para ello, se ha recurrido a las tablas publicadas por Perry [1]. El caudal de helio (gas inerte usado como diluyente) se regula a través de un controlador de flujo másico Brooks 5850.

La corriente de reactivos pasa a través de una válvula de seis vías que la conduce al reactor o al cromatógrafo de gases. De esta forma se puede analizar la corriente de reactivos sin que entre en contacto con el catalizador. Todas las conducciones se encuentran calefactadas para evitar la condensación de líquidos en el sistema

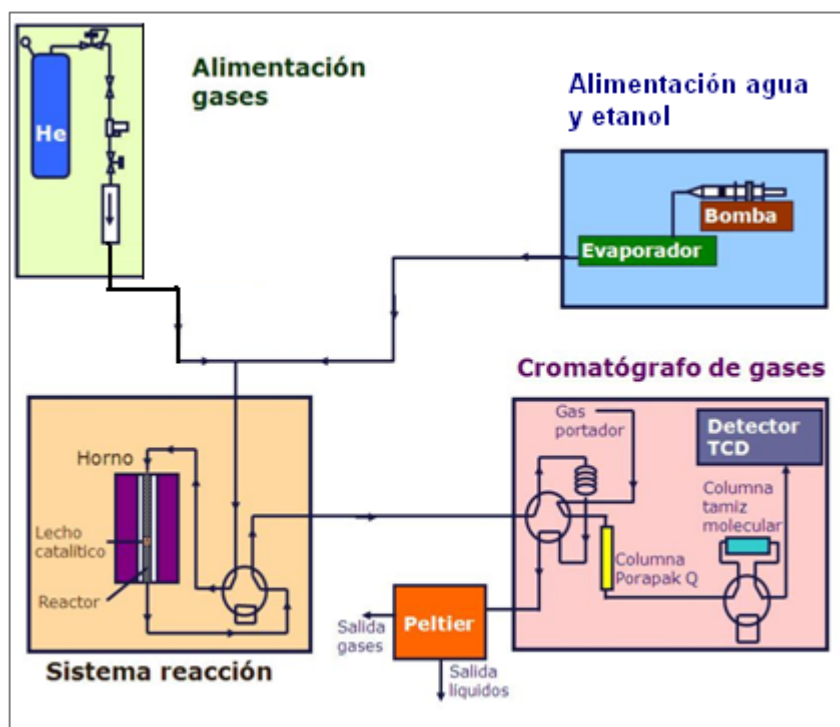


Figura 33. Esquema de la instalación experimental utilizada en RE.

4.2.3.2 Condiciones de los ensayos de RE.

La preparación del catalizador se realizó del mismo modo que se ha descrito para los ensayos de oxidación parcial (ver apartado 3.2.3.1) y la activación del catalizador según se comentó en el apartado 3.2.3.5

Para los ensayos de reformado con vapor de etanol se han usado temperaturas de reacción sensiblemente más altas (450 - 700° C) que en los de oxidación parcial. Esto se debe a que el reformado de etanol es una reacción endotérmica y, por tanto, está favorecida a altas temperaturas. La concentración molar de etanol se ha modificado entre 2 y 4 %, con una razón agua-etanol entre 3-6 mol/mol. Se han usado tiempos de residencia bajos (desde 0,07 a 0,36 g cat·h/ g etanol) porque el objetivo final de este estudio es usar el catalizador seleccionado como recubrimiento de las paredes de los microcanales. Puesto que la dimensión del canal es inferior a 1mm, la carga de catalizador debe ser la mínima posible para evitar problemas de obturamiento de los canales.

En cada ensayo de estabilidad se parte de muestra fresca y se mantienen constantes las condiciones de temperatura y alimentación durante todo el tiempo que dura el experimento.

4.2.3.3 Cálculos

Los parámetros cinéticos se han calculado según se indica en los apartados siguientes. (Las abreviaturas usadas se resumen en la Tabla 5)

Abreviatura	Significado
R_{H_2}	Rendimiento a hidrógeno, % mol
R_i	Rendimiento del producto i (sólo para compuestos carbonados), % mol
Conv EtOH	Conversión de etanol, % mol
Conv H_2O	Conversión de agua, % mol
Balance C	Balance de átomos de carbono, %
Balance O	Balance de átomos de oxígeno, %
C_i	número de átomos de carbono en el compuesto i.
O_i	número de átomos de oxígeno en el compuesto i.
ns_i	caudal molar del compuesto i a la salida del sistema, mol/h.
ns_{H_2}	caudal molar de hidrógeno a la salida del sistema, mol/h
ns_{H_2O}	caudal molar de agua a la salida del sistema, mol/h
ne_{EtOH}	caudal molar de etanol alimentado al sistema, mol/h.
ne_{H_2O}	caudal molar de agua alimentado al sistema, mol/h

Tabla 5. Significado de las abreviaturas usadas para el cálculo de variables catalíticas.

4.2.3.3.1 Rendimientos

El rendimiento a hidrógeno (R_{H_2}) se ha calculado teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción. Considerando que se pueden obtener como máximo 6 moles de hidrógeno por mol de etanol alimentado, se toma esa cantidad como 100% de selectividad. El rendimiento a compuestos carbonados, (R_i) se ha calculado en función de los átomos de carbono alimentados con el etanol, y se define como razón de n° de átomos gramo de C en el producto i a n° de átomos gramo de C en el etanol alimentado, expresado en tanto por ciento molar.

$$R_{H_2} = (ns_{H_2} \cdot 100) / (6 \cdot ne_{EtOH})$$

$$R_i = (C_i \cdot ns_i \cdot 100) / (2 \cdot ne_{EtOH})$$

4.2.3.3.2 Conversión de etanol

La conversión de etanol (Conv EtOH) se calcula como la suma de rendimientos de productos carbonados, expresado en tanto por ciento molar.

$$\text{Conv EtOH} = \sum Ri$$

4.2.3.3.3 Conversión de agua

La conversión de agua (Conv H₂O) es la proporción del agua alimentada al sistema que ha reaccionado, expresada en tanto por ciento molar

$$\text{Conv H}_2\text{O} = [(ne_{\text{H}_2\text{O}} - ns_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 100] / ne_{\text{H}_2\text{O}}$$

4.2.3.3.4 Balances de carbono y oxígeno

Se denomina balance carbono (Balance C) al balance de materia en átomos de C y se define como razón entre átomos de C a la salida y átomos de C en la alimentación, expresado en %. El balance de oxígeno (Balance O) es el mismo concepto aplicado a átomos de oxígeno.

El carbono procede únicamente del etanol; el oxígeno del etanol y del agua. Por tanto

$$\text{Balance C} = \sum (Ci \cdot ns_i \cdot 100) / (2 \cdot ne_{\text{EtOH}})$$

$$\text{Balance O} = \sum [(Oi \cdot ns_i) + ns_{\text{H}_2\text{O}}] \cdot 100 / (ne_{\text{EtOH}} + ne_{\text{H}_2\text{O}})$$

Teniendo en cuenta que el método experimental lleva implícito un error de un 5 %, se dá por aceptable todo análisis con balances de carbono y oxígeno de $100 \pm 5 \%$.

4.3 Resultados

4.3.1 Caracterización de los catalizadores

4.3.1.1 Área BET

Catalizador	Metal, % peso		Soporte, % molar		Área BET, m ² /g		T _R , °C
					Fresco	Usado	
Rh/SmCe	2 % Rh		20 % Sm ₂ O ₃	80% CeO ₂	7,8	2,9	700
Pt/CeZr	1,2 % Pt		25 % CeO ₂	75% ZrO ₂	103	62	450
Pt/Ce P	1,2 % Pt		100 % CeO ₂		39	28	450
					39	19	700
NiLa/Al	15 % Ni	15% La	100 % Al ₂ O ₃		41	39	700

Tabla 6. Área BET de los catalizadores ensayados en RE.

El área BET de los catalizadores ensayados en RE se resume en la Tabla 6. Las diferencias observadas en el área de las muestras frescas se explican por el método de síntesis; el Rh/SmCe tiene tan sólo 8 m²/g como consecuencia de la preparación del soporte mediante reacción en fase sólida, en molino de bolas. Este procedimiento normalmente produce poca superficie específica. El Pt/CeZr es el catalizador con mayor área, 103 m²/g, debido a su soporte nanoparticulado

El Pt/Ce P tiene un área BET intermedia (39 m²/g) ya que en la elaboración del soporte se ha utilizado un método de precipitación. Para la síntesis del catalizador NiLa/Al se partió de una alúmina comercial con área de 100 m²/g. Sin embargo tras las dos etapas consecutivas de calcinación a 900° C, el área final del catalizador se queda reducida a 41 m²/g.

Tras permanecer durante un cierto tiempo en reacción, todos los catalizadores experimentan una pérdida de área específica. En los ensayos realizados a altas temperaturas, esto podría deberse a una aglomeración del catalizador. Así, tanto el Rh/SmCe como el Pt/Ce P, ambos calcinados a 400° C, el área se reduce casi a la mitad tras permanecer en reacción a 700°

C. Este efecto no se observa en el NiLa/Al puesto que ha sido calcinado a 900° C. Sin embargo, esto no explicaría la pérdida de área observada cuando la temperatura de reacción es 450° C. En este caso, la pérdida de área específica puede atribuirse a la formación de depósitos de carbón sobre la superficie del catalizador, que taponaría parte de los poros del mismo. Los ensayos termogravimétricos, realizados a las muestras de catalizador tras permanecer en reacción, corroboran la presencia de depósitos carbonosos. Como se demostrará en apartados posteriores, la formación de coque es especialmente importante en los catalizadores que han permanecido en reacción a 450° C.

4.3.1.2 Difracción de Rayos X

Se ha realizado un análisis de difracción de rayos X a las muestras de catalizador frescas y a las usadas en los ensayos de reformado de etanol. Como en las muestras de catalizador utilizadas en los ensayos suelen quedar restos de SiC, se analizó también el carburo de silicio utilizado para diluir el catalizador para descartar los picos correspondientes a este compuesto.

El difractograma del Rh/SmCe fresco (Figura 34) presenta los picos característicos del óxido de cerio con estructura cúbica a $2\theta = 28,6; 47,5; 56,3$ y $33,1^\circ$, entre otros (JPCDS 00-034-0394). Como se comentó en el apartado 3.3.1.2, el óxido de samario (JPCDS 00-015-0813) también presenta estructura cúbica y tiene sus picos de difracción principales en posiciones casi coincidentes con los del óxido de cerio. Es por ello, por lo que no se puede descartar la presencia de una nueva fase correspondiente a un óxido mixto de samario y cerio. No se observa ninguno de los picos característicos del rodio ($2\theta = 41,1; 47,8$ y $69,9^\circ$) por lo que se puede

concluir que el metal está lo suficientemente disperso como para no ser detectado por esta técnica.

El difractograma del catalizador usado a 450° C (Figura 34) es exactamente igual al del catalizador fresco salvo por la aparición de varios picos ($2\theta = 34,0; 35,8; 38,2; 60,1; 72,0; 75,4^\circ$) que se pueden asignar a los restos de SiC presentes en la muestra. Esto significa que tras permanecer en reacción, el catalizador no experimenta ningún cambio de fase, al menos detectable mediante difracción de rayos X.

El difractograma de la muestra de catalizador que ha permanecido en reacción a 700° C presenta tres picos ($2\theta = 45,2; 46,2$ y $70,7^\circ$) que no se han podido identificar. Se han descartado las opciones más probables; no se trata de rodio metálico, ($2\theta = 41,1; 47,8$ y $69,9^\circ$) lo que indicaría un cierto grado de sinterización del metal. Los ensayos termogravimétricos realizados a la muestra de catalizador usado determinan la presencia, aunque en pequeña cantidad, de depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador. Se ha comparado estos picos con varios patrones correspondientes a carbono, pero no se ha encontrado coincidencia. Si bien no es descartable que estos picos se deban a restos de SiC, no se encuentra coincidencia con ninguno de los dos patrones de SiC. Otra opción es que el catalizador experimenta algún tipo de cambio en su estructura tras permanecer en reacción, apareciendo una nueva fase.

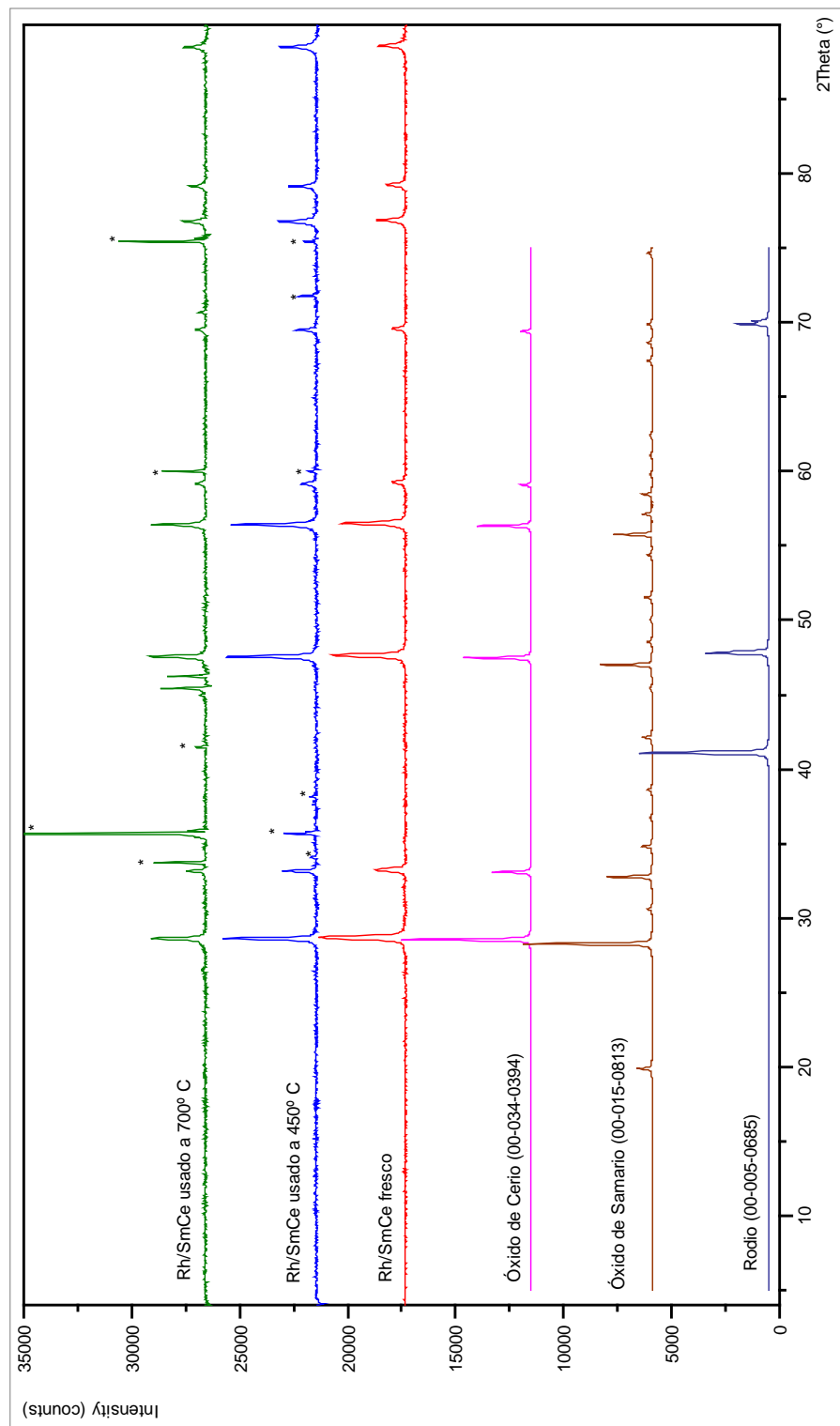


Figura 34. Patrón de difracción de rayos X de Rh/SmCe usado en RE. Los * indican los picos asignados al SiC.

En el patron de difracción de NiLa/Al fresco (Figura 35) se observan los picos correspondientes a la γ -Al₂O₃ a $2\theta = 39,5; 45,8; 60,9$ y $67,1^\circ$, entre otros (JCPDS-00-010-0425). Asimismo, se observan otros picos a $2\theta = 23,2; 33,0; 41,3; 59,8^\circ$, que pueden atribuirse a una fase perovskita de LaNiO₃ (JCPDS-01-079-2450)

En el difractograma del catalizador usado a 700° C, apenas se observan diferencias respecto al de la muestra de catalizador fresco (Figura 35), salvo por la aparición de varios picos ($2\theta = 35,8$ y $75,6^\circ$) que se pueden atribuir a restos de SiC. Se puede concluir que tras el ensayo de RE a 700° C, el catalizador no ha experimentado cambios de fase detectables mediante difracción de rayos X.

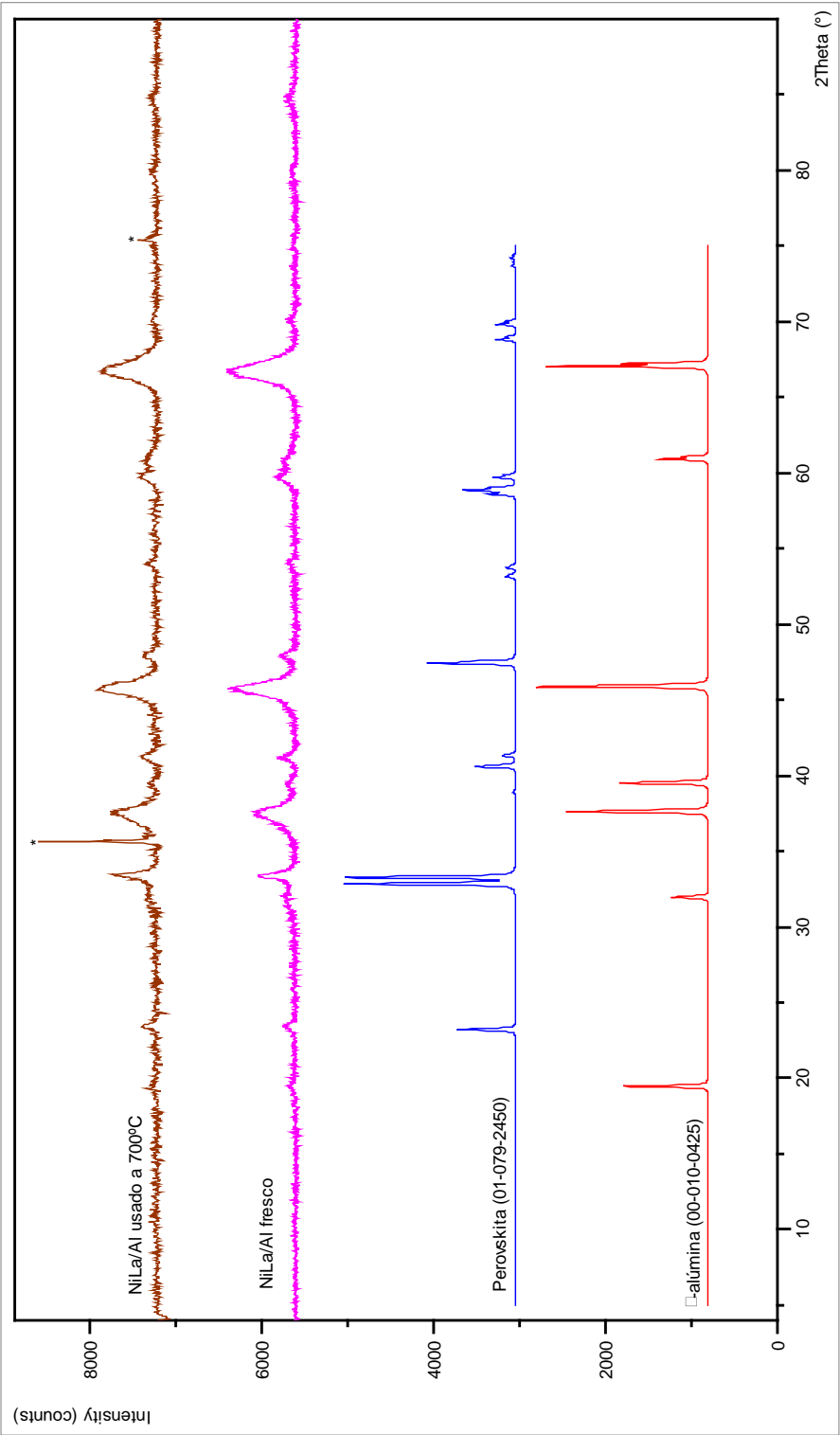


Figura 35. Patrón de difracción de rayos X de NiLa/Al usado en el RE a 700° C. Los * señalan los picos asignados al SiC

Como se comentó en el apartado 3.3.1.2 el difractograma del Pt/Ce P fresco se corresponde con el del óxido de cerio con una red de estructura cúbica (JCPDS 00-034-0394). No se observan picos que puedan atribuirse al platino, esto significa que está lo suficientemente disperso como para no ser observado mediante esta técnica.

El patrón de difracción de la muestra de catalizador usado en RE a 450° C (Figura 36) es exacta a la del catalizador fresco, salvo por la aparición de varios picos ($2\theta = 33,9; 35,6$ y $71,9^\circ$) que se pueden atribuir a restos de SiC. Por tanto se puede concluir que el catalizador no experimenta cambios de fase detectables mediante difracción de rayos X, tras permanecer en reacción a 450°C.

El difractograma de la muestra de catalizador usada en el RE a 700° C coincide con el de la muestra fresca, pero además presenta varios picos que se pueden atribuir al SiC. Sin embargo, existe un pico a $2\theta = 38,8^\circ$ que no se ha podido identificar, al igual que se observó en el catalizador Rh/SmCe, si bien los ángulos a los que aparecen no coinciden en ambos catalizadores. No se trata de platino metálico, cuyos picos de difracción aparecen a $2\theta=39,8; 46,2$ y $67,5^\circ$ (JPCDS 00-004-0802), lo que indicaría un cierto grado de sinterización del metal. Tampoco se trata de grafito, lo que indicaría la presencia de depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador. En vista de que se trata de un pico estrecho y alto, se piensa que se debe al SiC. No obstante, no es descartable la aparición de una nueva fase cristalina en el catalizador tras permanecer en reacción.

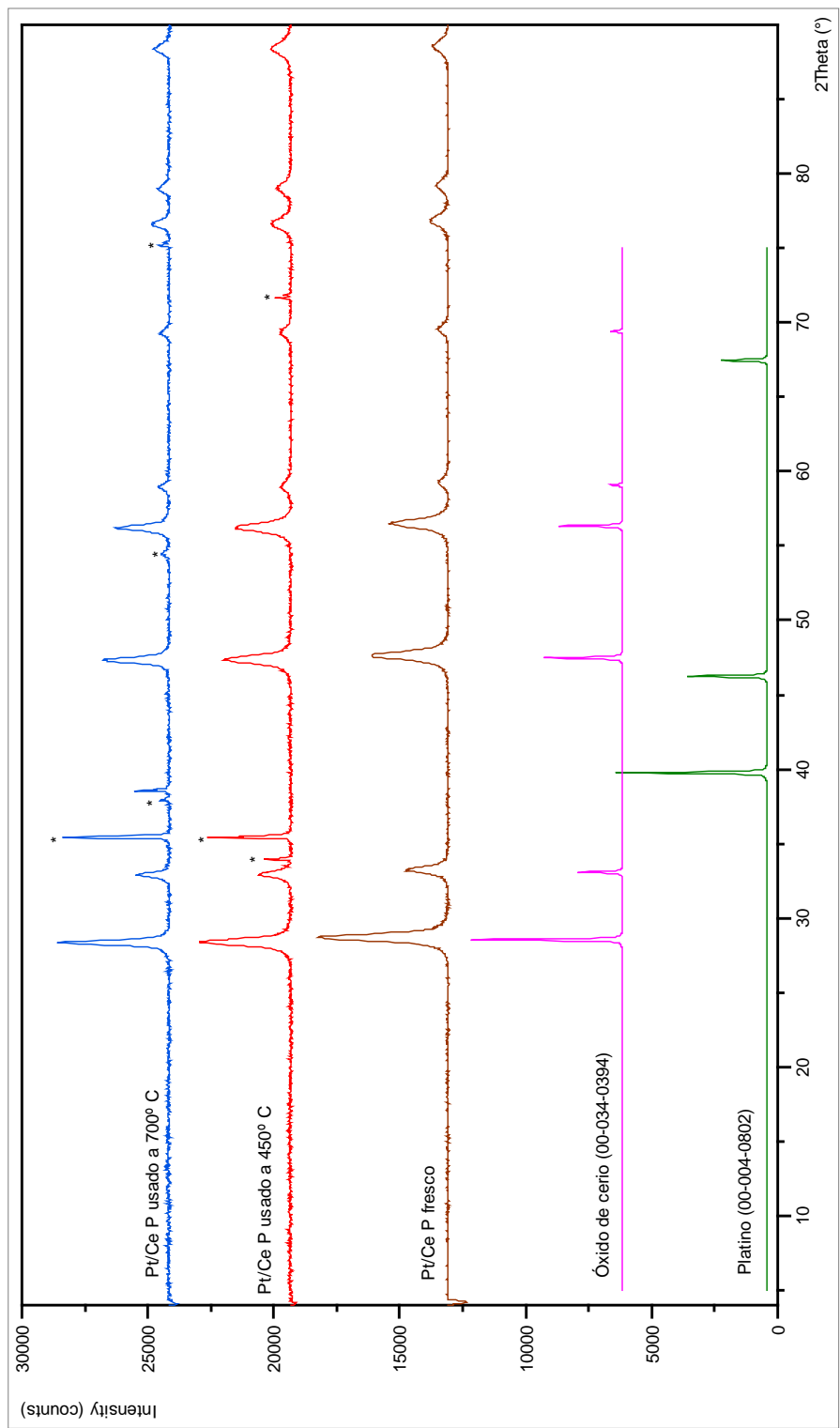
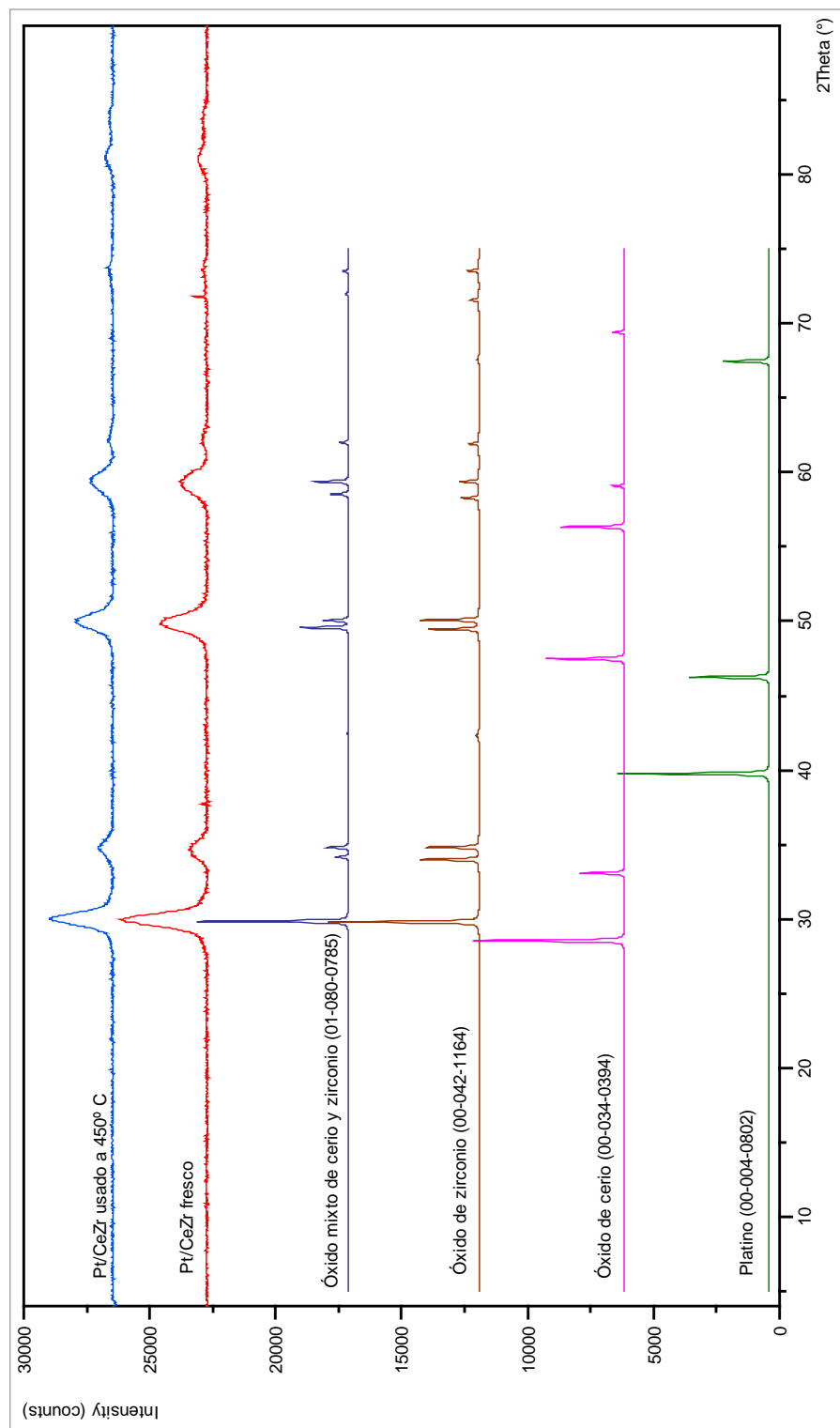


Figura 36. Patrón de difracción de rayos X del Pt/Ce P usado en el RE. Los * indican los picos asignados al SiC

Como ya se comentó en el apartado 3.3.1.2 el difractograma del Pt/CeZr fresco se corresponde con el de un óxido mixto de cerio y zirconio en fase tetragonal (JCPDS 01-080-0785). No se observan picos que puedan atribuirse al platino, esto significa que está lo suficientemente disperso como para no ser observado mediante esta técnica.

El difractograma de la muestra de catalizador usado en el RE a 450° C (Figura 37) coincide con el de la muestra fresca, lo que implica que el catalizador no ha sufrido cambios de fase significativos detectables mediante difracción de rayos X.



Patrón de difracción de rayos X del Pt/CeZr usado en el RE. Los * indican los picos asignados al SiC

4.3.2 Ensayos catalíticos en reformado con vapor de etanol.

4.3.2.1 Reacción en fase homogénea (sin catalizador)

Para realizar un correcto análisis y discernir qué efectos se pueden atribuir al catalizador, es necesario conocer el comportamiento del sistema en ausencia del mismo. Para ello, se realiza una serie de ensayos en las mismas condiciones de los ensayos catalíticos en cuanto a caudal y composición de la alimentación, pero sin catalizador, con el reactor cargado únicamente con SiC.

Estos ensayos se han realizado con dos razones molares agua:etanol diferentes: 3,6:1 y 6:1. La Figura 38 muestra los resultados obtenidos en el RE sin catalizador, es decir, en fase homogénea, con una razón molar agua:etanol de 3,6:1. En estas condiciones, no se detecta conversión de etanol hasta 550° C; a partir de esa temperatura la conversión aumenta a medida que lo hace la T_R alcanzando un valor máximo de 11 % a 650° C (Figura 38 A). No se detecta conversión significativa de agua en todo el intervalo de temperaturas estudiado, de lo que se deduce que el etanol consumido ha seguido vías “secas” de reacción (Figura 38)

Para temperaturas superiores a 500° C se observa un descenso de la conversión de agua. Esto se debe a que se está formando agua, probablemente mediante deshidratación de etanol (R6), como se demuestra por el incremento en el rendimiento de etileno (Figura 38 D). Los únicos productos formados son etileno y acetaldehído (Figura 38 C), si bien sus rendimientos máximos no superan el 6%.

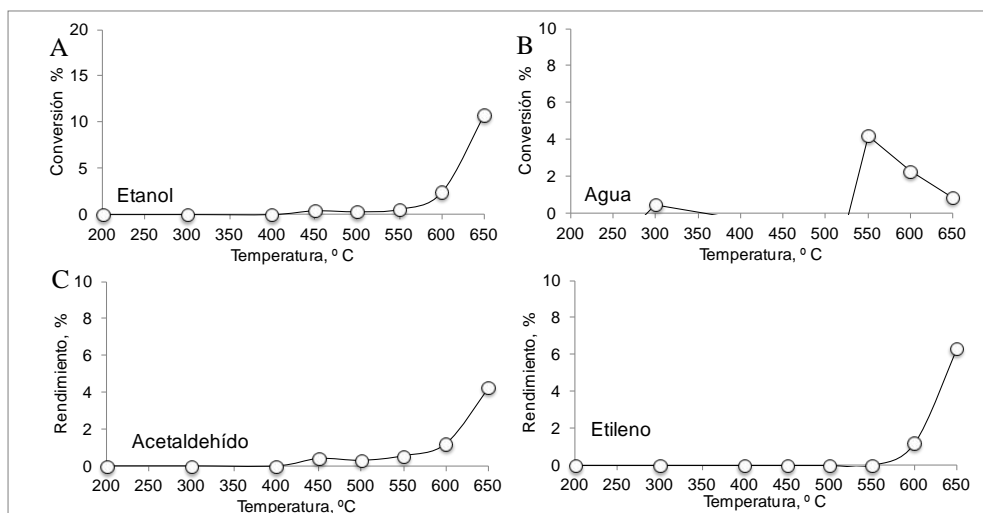


Figura 38. RE en ausencia de catalizador para agua:etanol = 3,6:1 Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-D) en función de T_R . Razón molar agua:etanol = 3,6:1. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 3,9:13,8:82,3. W/F = 0 g cat·h/g etanol.

La Figura 39 muestra los resultados obtenidos para una razón molar agua-etanol en la alimentación de 6:1. Al igual que ocurría en el caso anterior, no se observa conversión aparente de etanol hasta los 500° C. A partir de esta temperatura se observa un aumento significativo en la conversión de etanol, alcanzando el 65% a 700°C. La conversión de agua es nula e incluso negativa en todo el intervalo de temperatura estudiado, lo que significa que las vías de reacción no utilizan agua como reactivo. Es más, el hecho de que se obtengan valores negativos en la conversión de agua, significa que se está formando como producto de reacción, mediante deshidratación de etanol (R6), lo que explica además, el elevado rendimiento a etileno. El acetaldehído es el otro producto principal, con un rendimiento que aumenta con la temperatura de reacción llegando al 14 % a

700° C. Como productos secundarios se obtiene hidrógeno, metano y CO, pero con rendimientos inferiores al 4 %.

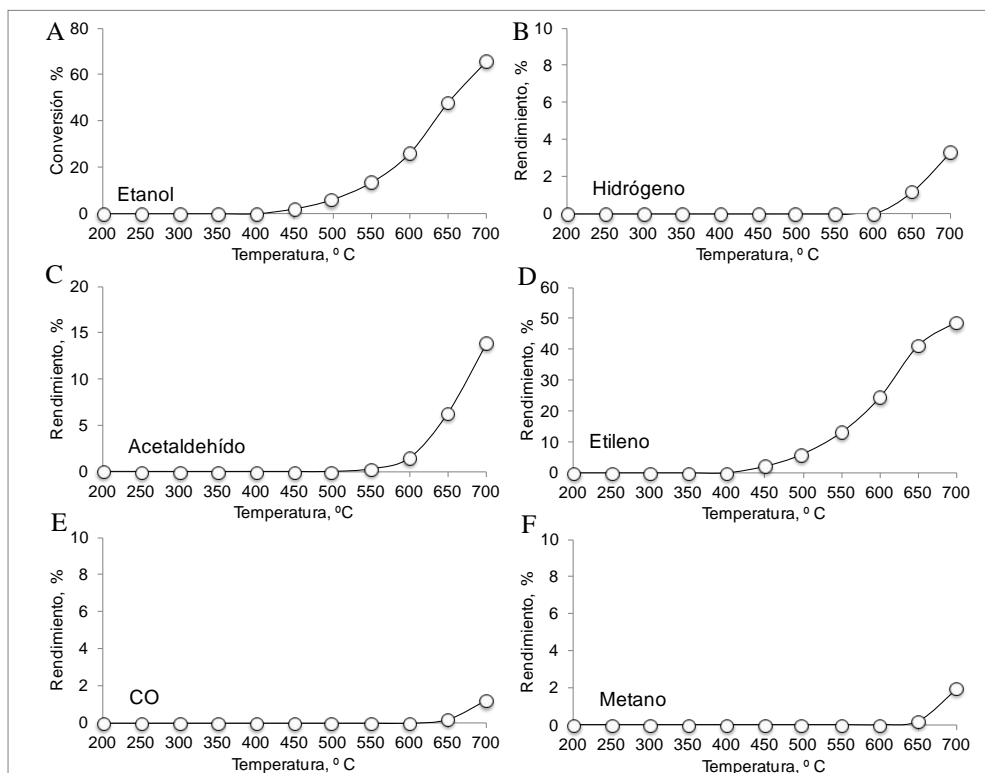


Figura 39. RE en ausencia de catalizador para agua:etanol = 6:1. Conversión de etanol (A) rendimiento a los principales productos (B-F) en función de T_R . Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 2,2:13,6:84,2. W/F = 0 g cat-h/g etanol.

De todo esto, se puede concluir que, en ausencia de catalizador, para las dos alimentaciones ensayadas no existe reacción hasta temperaturas superiores a 500° C, siendo las principales vías reactivas la formación de etileno mediante deshidratación de etanol (R6) y de acetaldehído por deshidrogenación (R3). (Figura 40)

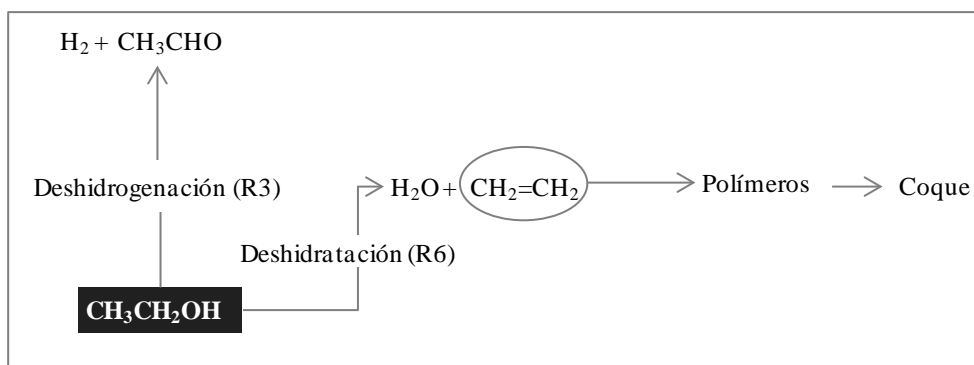


Figura 40. Vías reactivas en el RE en fase homogénea

4.3.2.2 Ensayos catalíticos preliminares. Determinación de las condiciones de trabajo

La bibliografía existente sobre el reformado con vapor de etanol se muestra una gran disparidad en las condiciones de proceso consideradas óptimas. La estequiometría de la reacción determina tres moles de agua por mol de etanol. Sin embargo, es bien conocido que un exceso de agua mejora la estabilidad del catalizador [237]. Algunos autores usan grandes excesos (hasta 13 moles de agua por mol etanol), para modelar la utilización directa del “bio-etanol” obtenido por procesos de fermentación de biomasa, sin necesidad de destilación. Esto elimina los costes de purificación del etanol, pero añade un coste adicional, al tener que calentar una mayor cantidad de reactivos hasta la temperatura de reacción [19]. Para los ensayos preliminares se ha optado por una solución de compromiso, utilizando un 20 % de exceso de agua, esto es 3,6 moles de agua por mol de etanol.

El reformado con vapor de etanol es una reacción endotérmica y, por tanto, está favorecida a altas temperaturas. Sin embargo, los estudios publicados demuestran que cuanto mayor es la temperatura, también es mayor la desactivación del catalizador, y además, se forman más productos

no deseados [21]. Dado que se busca tanto la mejor actividad como la mayor estabilidad catalítica, se partió de la idea de una solución de compromiso, explorando inicialmente temperaturas intermedias. Se ha utilizado el catalizador de Pt/Ce P para determinar la temperatura óptima de trabajo (Figura 41). Se ha partido de una temperatura moderada, 450° C. En las condiciones de alimentación utilizadas, no existe reacción en ausencia de catalizador a esta temperatura (ver apartado 4.3.2.1). Por lo tanto, toda la actividad observada a esta temperatura se puede atribuir únicamente al catalizador.

El procedimiento de trabajo consiste en partir de una temperatura de reacción (450° C) y comprobar que el catalizador permanece estable durante un cierto tiempo a esa T_R . Una vez comprobado que, dentro del margen de error experimental, no hay desactivación, se baja la temperatura de reacción y se repite el proceso a esa nueva T_R . Tras realizar los ensayos a las diferentes temperaturas de reacción se retorna a un punto de control, que será la T_R más alta en la que no se tiene conversión completa de etanol (380° C), para poder comprobar si se han producido variaciones.

Si con este proceso no se observa desactivación, se repite el procedimiento para temperaturas superiores a 450° C.

Analizando el comportamiento del catalizador Pt/Ce P en función de la temperatura de reacción (Figura 42), se observa que, en las condiciones utilizadas, las conversiones de etanol y agua aumentan con la temperatura de reacción, alcanzando conversión completa de etanol a 400° C. Del mismo modo, los rendimientos de hidrógeno, CO y CO₂ aumentan, mientras que los de metano y acetaldehído experimentan un descenso significativo al aumentar la temperatura. Esto implica que un aumento de la temperatura

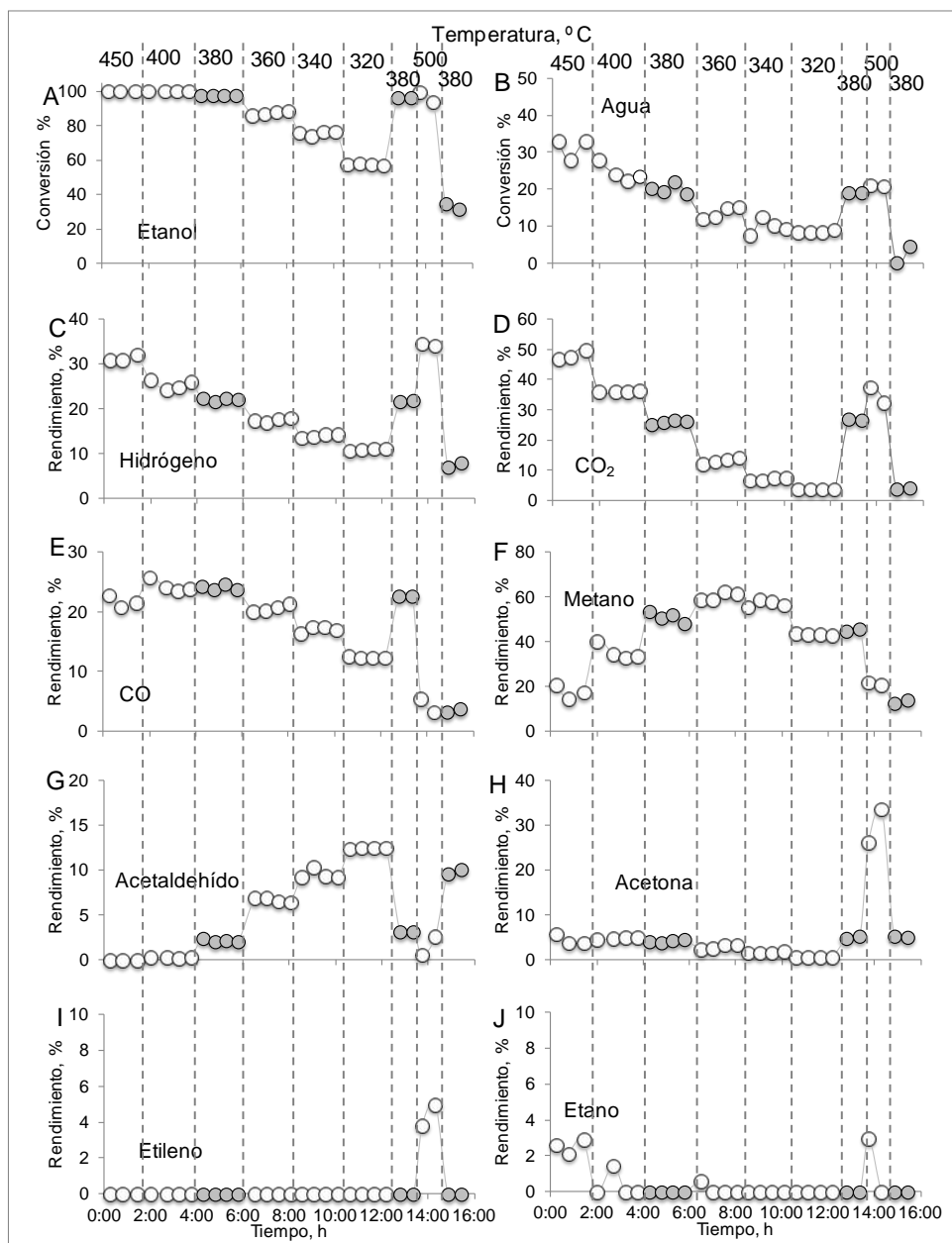


Figura 41. Influencia de la temperatura en el RE sobre catalizador Pt/Ce P. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 3,9:13,8:82,3. W/F = 0,4 g cat·h/g etanol. Las líneas discontinuas señalan cambios de la T_R (° C). Símbolos oscuros: ensayos de control a 380° C.

favorece las reacciones de reformado (R10) y (R11) y la descomposición del acetaldehído (R14). A temperaturas inferiores a 450° C sólo se detectan trazas de acetona, con un rendimiento que aumenta con la temperatura de reacción, alcanzando valores > 30 % a 500° C.

Tras permanecer más de 12 horas a temperaturas inferiores a 450°C, se retorna a 380° C, la temperatura más alta a la cual no se alcanza conversión total de etanol, y se comprueba que el catalizador sigue manteniendo su actividad (símbolos de color más oscuro). Sin embargo, tras permanecer solamente una hora a 500° C, el catalizador experimenta una fuerte desactivación.

Teniendo en cuenta que la aplicación de los catalizadores va a ser como recubrimiento de las paredes de los microreactores, la estabilidad del catalizador es fundamental, y en vista de los resultados de este ensayo, si se pretende trabajar a temperaturas moderadas, la temperatura de reacción no debe superar los 450° C. Por este motivo, los ensayos iniciales con los demás catalizadores se realizaron a 450° C. Esta es la temperatura de trabajo que permite obtener el mayor rendimiento a hidrógeno y CO₂ sin desactivación del catalizador y con conversión total de etanol, lo que evitará recirculación de productos al reactor.

4.3.2.3 Ensayos a temperaturas moderadas

4.3.2.3.1 Rh/SmCe

La Figura 42 muestra los resultados obtenidos con el catalizador Rh/SmCe a 450° C. Inicialmente, se obtiene una conversión de etanol muy próxima al 100%, sin embargo, la del agua no supera el 30%; esto implica que sólo una parte del etanol que ha reaccionado ha seguido el camino de

reformado (R10), como lo demuestran los bajos rendimientos obtenidos para el

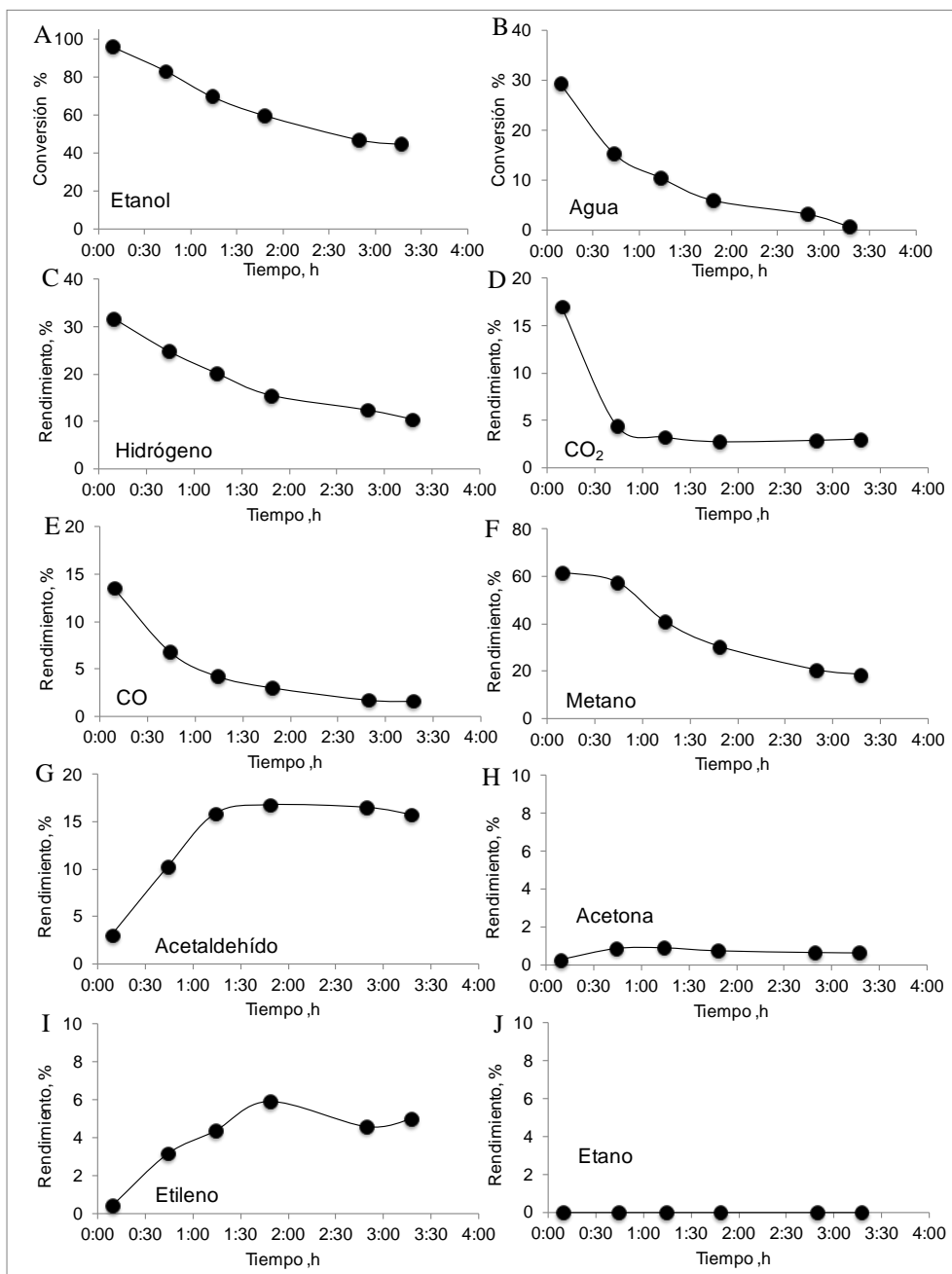


Figura 42. RE sobre catalizador Rh/SmCe a 450° C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 3,9:13,8:82,3. [Razón molar agua:etanol = 3,6:1]. W/F = 0,2 g cat·h/g etanol.

hidrógeno (30 %) y el CO₂ (17 %). El producto mayoritario es metano, con un rendimiento inicial del 60 %, aunque también se detectan cantidades significativas de CO (14 %) y trazas de acetaldehído (5 %).

El catalizador de Rh/SmCe experimenta una rápida desactivación, reduciendo su actividad a la mitad en apenas tres horas y media. El fenómeno influye en la distribución de productos: por un lado se observa una disminución de los rendimientos de hidrógeno, metano, CO y CO₂, pero, al mismo tiempo, aumentan los de acetaldehído y etileno.

La presencia de acetaldehído y etileno entre los productos de reacción pueden explicar la pérdida de actividad observada; Roh y col. demostraron que el aumento de productos intermedios de reacción puede llegar a provocar la desactivación de un catalizador de rodio soportado en óxidos mixtos de cerio y zirconio a 350 °C. Estos autores sugieren que los productos más dañinos son el etileno, la acetona y el acetaldehído [221-222]. Por otro lado, Guil y col. señalan que sobre un catalizador de cobalto, el acetaldehído tiene mayor tendencia a adsorberse sobre los centros activos, que el etanol, lo que provoca el envenenamiento de los centros activos, y por tanto la desactivación del catalizador [177].

Puesto que la desactivación del catalizador aumenta con la temperatura, se ha ensayado este mismo catalizador a 400° C (Figura 43). Con esta disminución de la temperatura se esperaba obtener un comportamiento más estable del catalizador. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 43, a 400° C, el comportamiento del catalizador muestra tendencias muy similares al que el que mostraba a 450°C e

igualmente sufre una rápida desactivación. La principal diferencia está en que a 400° C no se detecta etileno entre los productos de reacción. El descenso de 50°C en la temperatura de reacción conlleva una reducción importante de la conversión inicial del agua y del rendimiento inicial a H₂.

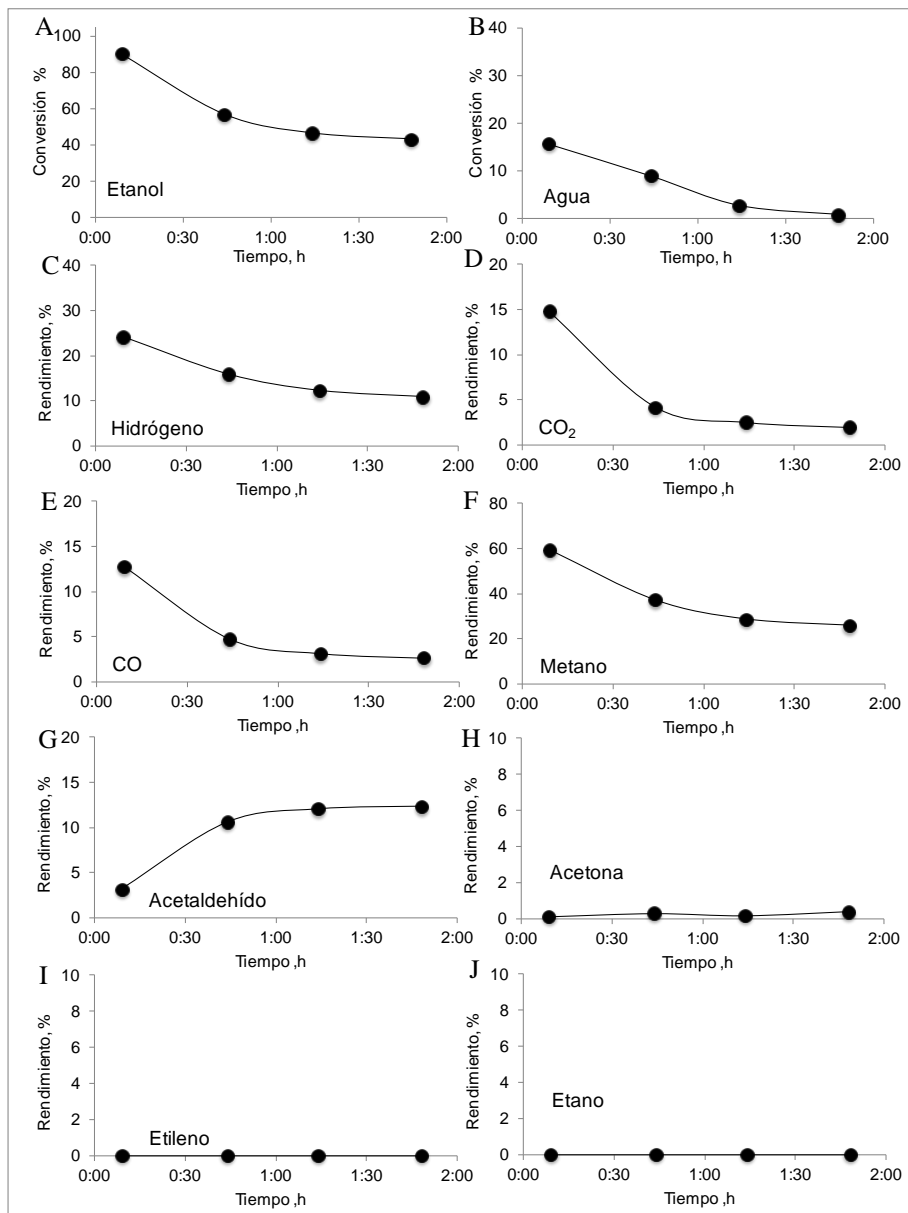


Figura 43. RE sobre catalizador de Rh/SmCe a 400° C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 3,9:13,8:82,3. Razón molar agua:etanol = 3,6:1. T_R=400° C W/F = 0,2 g cat·h/g etanol.

Un análisis de la distribución de productos y, sobre todo, su evolución con el tiempo, nos va a permitir comprender las vías reactivas preferentes en el catalizador Rh/SmCe (Figura 44). Con el catalizador fresco, se observa conversión total de etanol, pero no así de agua, que apenas llega al 30 %. Esto significa que sólo una parte del etanol sigue la vía de reformado (R10), mientras que otra parte reacciona sin participación del agua, lo que explicaría la formación de acetaldehído por deshidrogenación (R3), y de etileno por deshidratación (R6).

El acetaldehído tiende a descomponerse para dar lugar a metano y CO (R14). Esto implicaría cantidades equimoleculares de los dos productos, pero en nuestro caso se obtiene un rendimiento de metano muy superior al del CO. Epron y col. [223] también reportaron una selectividad muy elevada a metano en RE con catalizadores de rodio soportados en óxidos mixtos de cerio y zirconio independientemente de la temperatura de reacción y de la razón molar agua-etanol en la alimentación. Como la formación de metano va en perjuicio de la selectividad a hidrógeno, estos investigadores estudiaron la interrelación que existe entre CO, CO₂ y metano, concluyendo que la formación de metano se debe principalmente a la hidrogenación del CO (R23). Esto explicaría la diferente selectividad observada a metano y a CO. De hecho, el rodio soportado en óxidos de cerio se usa como catalizador para la reacción de metanación de CO [276]. También es posible que el CO se transforme en CO₂ mediante WGS (R25).

La desactivación afecta a la reacción de reformado (R10), lo que se manifiesta por una disminución de la conversión de agua y de los

rendimientos de hidrógeno y dióxido de carbono. El aumento del rendimiento de acetaldehído a la vez que disminuyen los de metano y CO indican que la desactivación frena la reacción de descomposición de acetaldehído (R14).

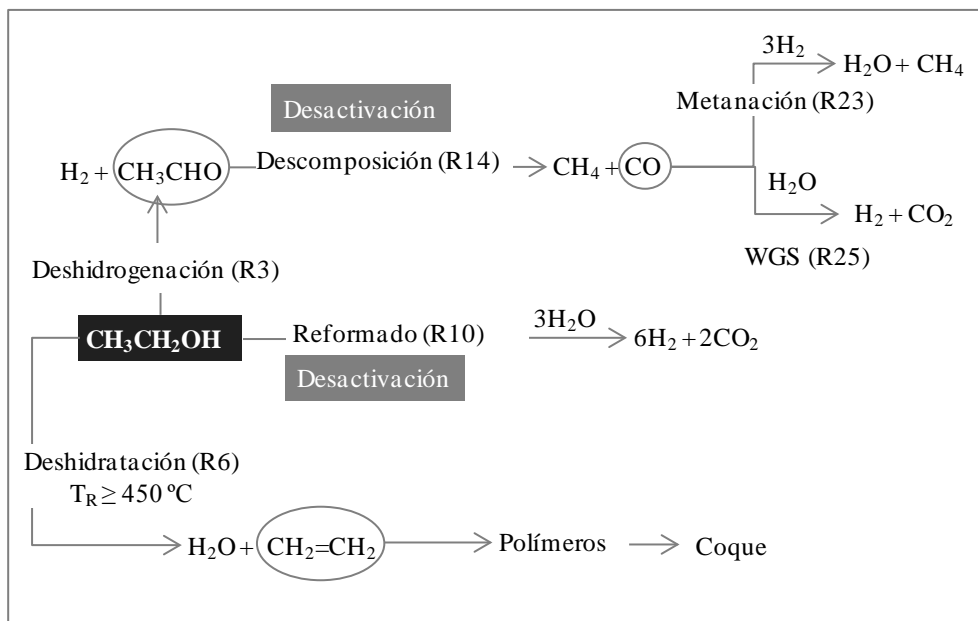


Figura 44. Vías reactivas preferentes en el RE de etanol con catalizador Rh/SmCe a 400-450° C y razón agua:etanol 3,6 mol/mol.

4.3.2.3.2 Pt/CeZr

La Figura 45 muestra los resultados obtenidos con el catalizador de Pt/CeZr a 450° C. En las condiciones ensayadas se obtiene una conversión inicial de etanol muy cercana al 100%; sin embargo, apenas se observa un 20 % de conversión de agua, a pesar de que la alimentación tiene una composición muy cercana a la estequiométrica. Esto significa que, al igual que ocurría con el catalizador de Rh/SmCe, solamente una parte del etanol sigue la vía del reformado con vapor de agua (R10) para formar hidrógeno (25 %) y CO_2 (25 %). El resto del etanol reacciona sin necesidad de agua

produciendo cantidades significativas de metano (35 %), CO (15 %) y acetona (20 %).

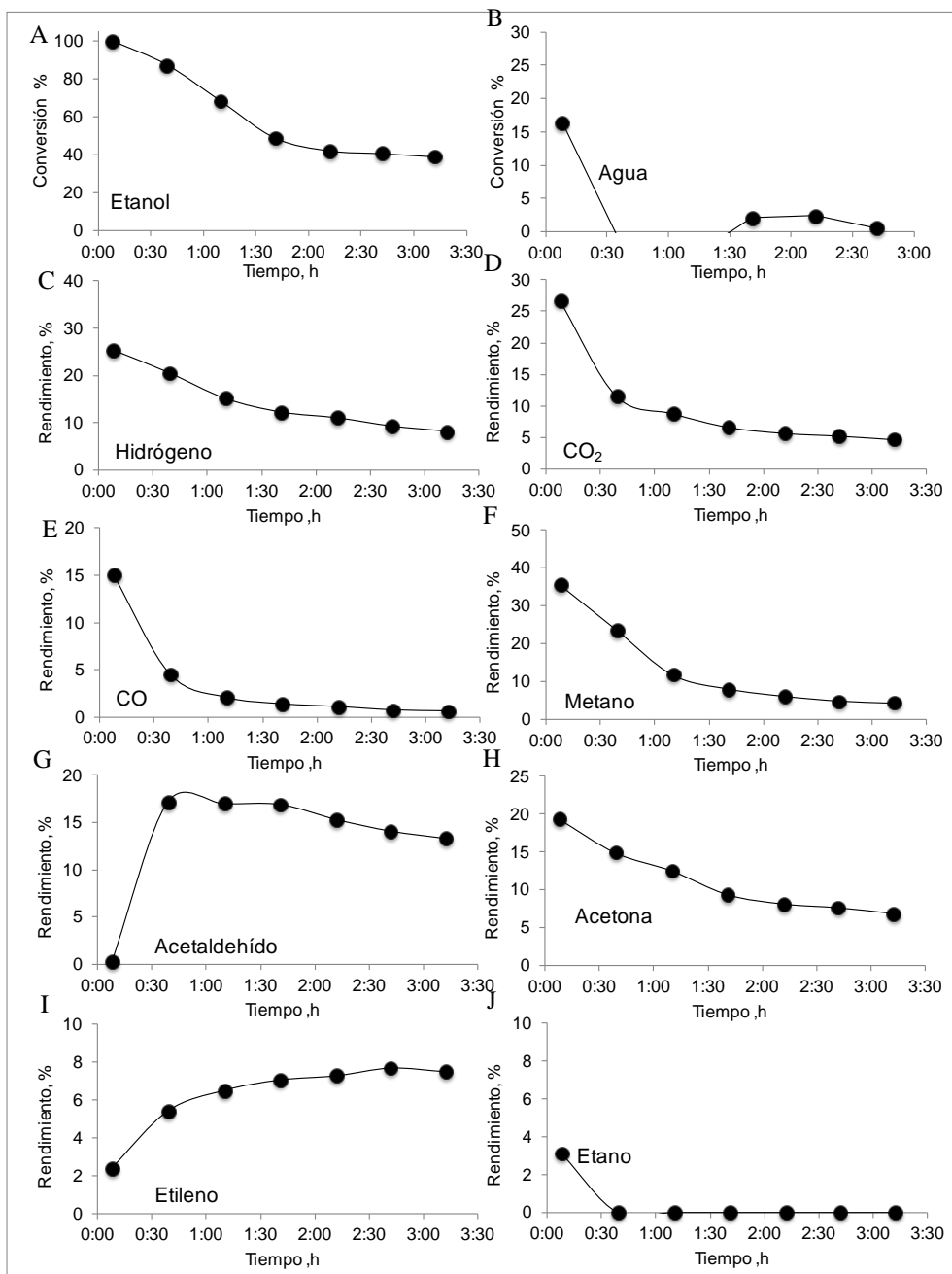


Figura 45. RE sobre catalizador de Pt/CeZr a 450° C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 3,9:13,8:82,3. Razón molar agua:etanol = 3,6:1. W/F = 0,2 g cat·h/g etanol.

El catalizador se desactiva con el tiempo de reacción lo que se manifiesta por una disminución importante de la conversión de etanol que, en apenas hora y media, queda reducida a un 40%. La conversión de agua también disminuye, al igual que los rendimientos a los principales productos: hidrógeno, metano, CO₂, CO y acetona. Por el contrario, los rendimientos a etileno y acetaldehído, aumentan con el tiempo. Como se comentó en el apartado 4.2.1.1 para el catalizador de Rh/SmCe, la formación de etileno, acetaldehído y acetona ha sido señalada como una de las causas de la desactivación del catalizador [177, 221-222,] y puesto que con este catalizador se obtienen cantidades significativas de estos tres productos, no es extraña su desactivación.

Noronha y col. también observaron importante desactivación en el RE con catalizadores de platino soportados sobre óxidos mixtos de cerio y zirconio a 500° C [29, 237]. Observan un descenso importante en la conversión de etanol y del rendimiento a hidrógeno, a la vez que aumenta el de acetaldehído, aunque no reportan la presencia de acetona entre los productos de reacción, uno de los productos principales en nuestros ensayos, con un rendimiento inicial del 20%. No obstante, es necesario señalar que el catalizador que han ensayado Noronha y col. tiene una proporción de Ce/Zr de 3/1, inversa a la de nuestro catalizador Pt/CeZr cuya composición con un mayor contenido de zirconio se seleccionó porque varios estudios demuestran que la introducción de zirconio en la red de cerio mejora la capacidad de almacenar oxígeno del soporte [55]. Esta propiedad favorece la estabilidad del catalizador, ya que el soporte puede ceder oxígeno, que

reacciona con el carbón depositado sobre la superficie del catalizador, favoreciendo así su eliminación.

Observando la evolución de los productos con el tiempo de reacción, se puede proponer para el catalizador Pt/CeZr un esquema de las vías reactivas preferentes en este catalizador (Figura 46). Este esquema es muy similar al propuesto para el Rh/SmCe, salvo por la formación de acetona. Una parte del etanol es reformado (R10), lo que explicaría la formación de hidrógeno y CO_2 . Otra parte del etanol sigue vías reactivas sin consumo de agua, como la deshidrogenación (R3) o la deshidratación (R6). Esto explicaría que la conversión de agua sea muy inferior a la del etanol, ya que no se está consumiendo toda el agua alimentada al sistema, y además, se está generando como subproducto de la deshidratación, llegando a un consumo neto cero, cuando el catalizador está desactivado.

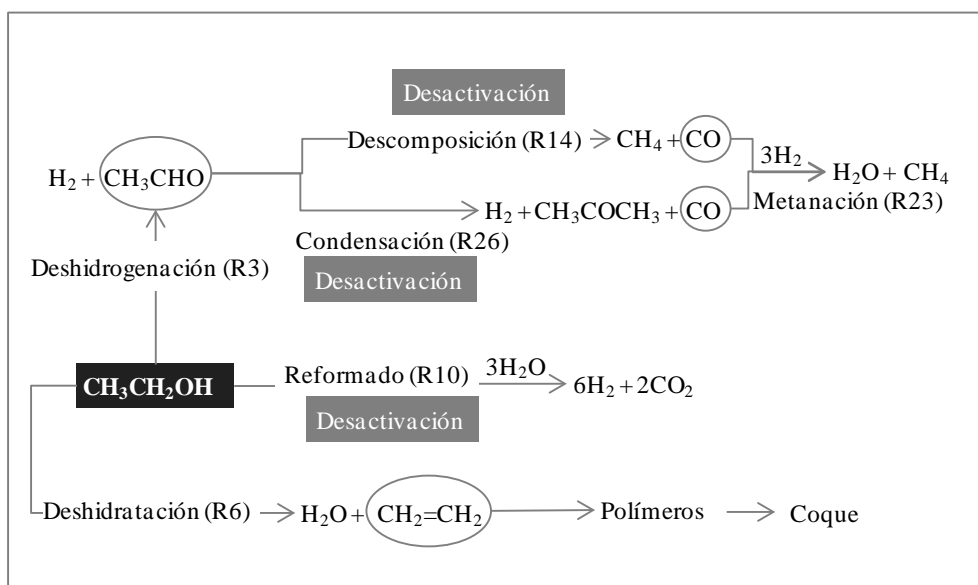


Figura 46. Vías reactivas preferentes en el RE de etanol con catalizador Pt/CeZr a 450°C y razón agua:etanol 3,6 mol/mol.

El acetaldehído, producto primario inicialmente formado, puede descomponerse (R14) a metano y CO; puesto que el rendimiento de metano es sensiblemente mayor que el de CO, debemos entender que como sugirió Epron y col. [223] para catalizadores soportados en óxidos mixtos de cerio y zirconio, que parte del CO sufre metanación (R23), ya que el óxido de cerio al igual que otros óxidos reducibles favorecen esta reacción [276]. En bibliografía no existen muchas referencias a los mecanismos de formación de acetona, si bien parece que procede de la condensación del acetaldehído, mediante complejas reacciones de superficie [158] que se pueden resumir según las reacciones (R26) o (R32). Esto explicaría el menor rendimiento a metano y CO observado en los ensayos con el catalizador Pt/CeZr frente a los obtenidos con el Rh/SmCe, ya que en el catalizador de platino, una parte del acetaldehído se convierte en acetona.

Se observa una disminución de los rendimientos de hidrógeno y CO₂ con el tiempo, lo que implica que la desactivación del catalizador afecta a la vía de reformado (R10). Asimismo los rendimientos de acetona, metano y CO disminuyen, a la vez que aumenta el de acetaldehído. Esto sugiere que la desactivación frena las reacciones de descomposición (R14) y condensación (R26) de acetaldehído, favoreciendo de esta forma el aumento del rendimiento a este producto.

4.3.2.3.3 Tratamientos de recuperación.

Tanto el catalizador de Rh/SmCe como el catalizador Pt/CeZr muestran muy buenos resultados iniciales, pero se desactivan rápidamente, lo que supone un serio inconveniente para ser utilizados como recubrimiento de microcanales. La solución pasa por encontrar un método que permita recuperar la actividad del catalizador a los niveles iniciales, de

un modo similar a como se consiguió en la reacción de oxidación parcial de etanol (ver capítulo 3).

Las causas de desactivación pueden ser diversas. Por un lado, los ensayos termogravimétricos demuestran la presencia de depósitos de carbono en todas las muestras de catalizador usadas. Si esta es la única causa de desactivación, es posible la recuperación del catalizador mediante un simple tratamiento de oxidación. Sin embargo, en el capítulo de oxidación parcial se demostró que el estado de oxidación del metal influía de forma determinante en la actividad del catalizador, siendo menos activo cuando el metal se encontraba parcialmente oxidado (ver apartado 3.3.2.7). Este problema se solventó utilizando un tratamiento combinado de oxidación para eliminar los restos de coque y reducción para devolver al metal su estado de oxidación 0.

Para intentar reactivar los catalizadores de reformado de etanol se han ensayado tres métodos de reactivación del catalizador, que se van a exponer usando como ejemplo el catalizador Pt/CeZr (con el Rh/SmCe, se obtienen resultados equivalentes)

El método A consiste en un tratamiento con 100 ml/min de O₂ (4%) en helio durante una hora a 450° C para eliminar los depósitos de carbono. Con este tratamiento se consigue recuperar la actividad del catalizador hasta valores próximos a los iniciales (Figura 47). Similares resultados obtuvieron Roh y col. [221] con catalizadores de rodio soportados en óxidos mixtos de cerio y zirconio. Estos investigadores demostraron que era posible una cierta recuperación de la actividad de catalizador, mediante un tratamiento con O₂ (1%) en helio, incluso a temperatura ambiente. De aquí concluyeron que la desactivación se había producido por la formación de depósitos carbonosos

sobre la superficie del catalizador, que son eliminados en forma de CO_2 . Con el método A se ha conseguido devolver la actividad del catalizador a los niveles iniciales, sin embargo, esto no evita que el catalizador se desactive de nuevo, como era de esperar.

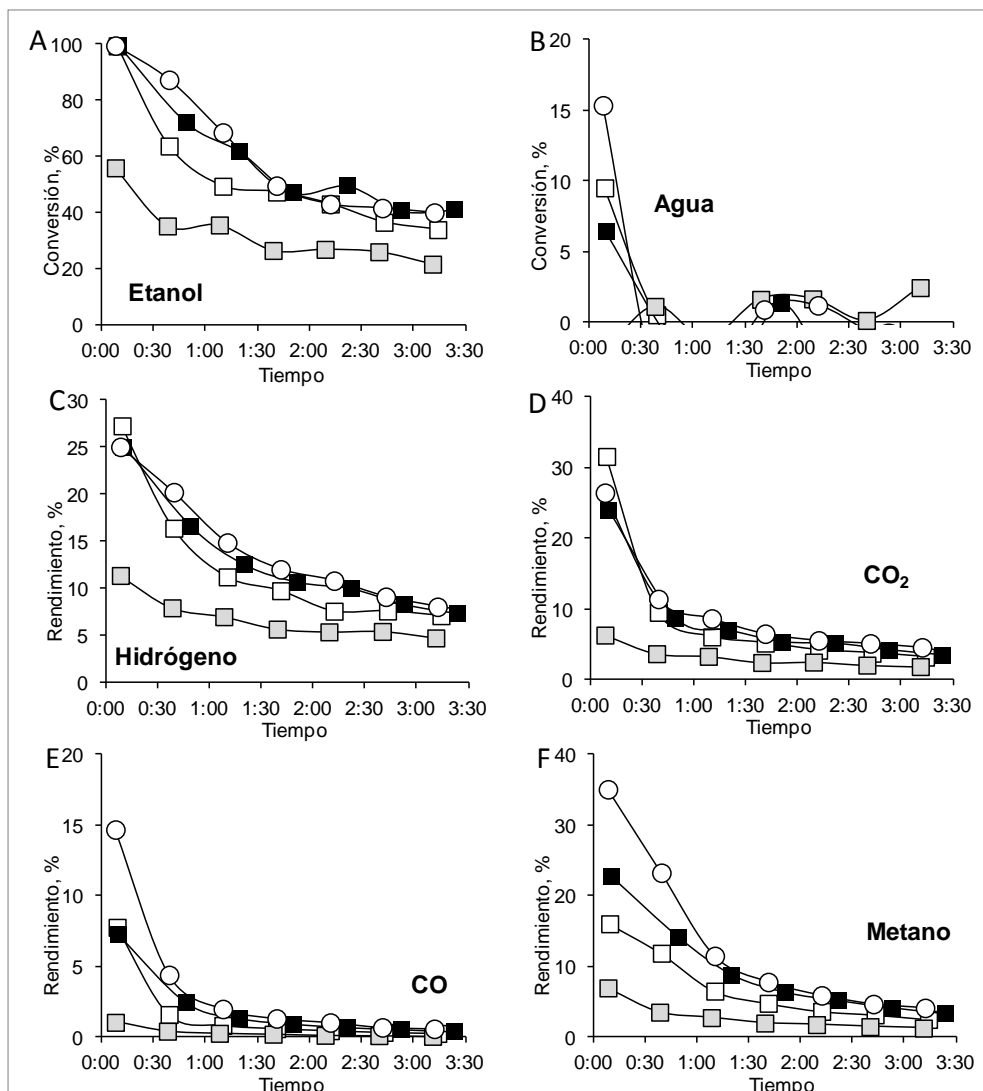


Figura 47. Efecto de los tratamientos de recuperación en el RE sobre catalizador Pt/CeZr a 450°C.. Continúa en la página siguiente

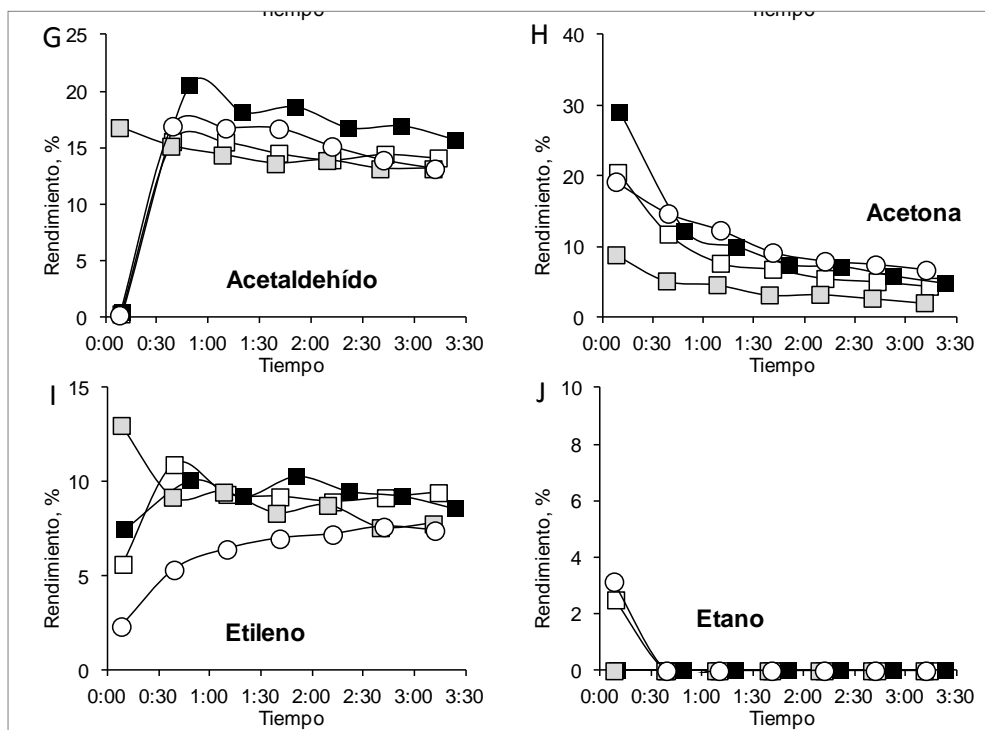


Figura 47. Efecto de los tratamientos de recuperación en el RE sobre catalizador Pt/CeZr a 450° C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He =3,9:13,8:82,3. Razón molar agua:etanol = 3,6:1. W/F = 0,2 g cat-h/g etanol. Símbolos: catalizador fresco (círculos blancos); Método A (cuadrados blancos); Método B (cuadrados negros); Método C (cuadrados grises)

A continuación se ha ensayado un segundo método de recuperación del catalizador, método B. Éste consiste en el tratamiento de oxidación usado del método A seguido de un tratamiento de reducción con 30 ml/min de H₂ puro a 500° C durante una hora. Con este método se pretende además de limpiar la superficie del catalizador de restos carbonosos, asegurarse de que el metal se encuentra completamente reducido antes de comenzar el nuevo ensayo de RE. Este mismo tratamiento, aplicado a los catalizadores

usados en oxidación parcial de etanol, obtuvo mejores resultados que una simple oxidación (ver apartado 3.3.2.7).

Tras este tratamiento de oxidación-reducción (método B) el catalizador recupera su actividad a niveles iniciales (Figura 47). Comparando los resultados del catalizador fresco, con los obtenidos tras los tratamientos de oxidación (método A) y oxidación-reducción (método B), apenas se observan diferencias. Esto nos indica que en reformado con vapor de etanol, es posible la recuperación del catalizador a los niveles iniciales, con un simple tratamiento de oxidación, siendo la formación de carbón, la principal causa de desactivación. La reducción que se realiza a posteriori, parece que no tiene efecto alguno, lo que indicaría que el estado de oxidación del metal o del soporte no se modifica durante la reacción o el tratamiento.

Para comprobar este último punto, se ha ensayado un tercer método de recuperación, método C, que consiste únicamente en tratar el catalizador desactivado solamente con una reducción a 500° C con 30 ml/min de H₂ puro durante 1 hora. Con este tratamiento se recupera parte de la actividad, pero no se consiguen alcanzar los valores iniciales de conversión a etanol y rendimiento a los principales productos, probablemente porque el tratamiento con hidrógeno a 500° C no es suficiente para eliminar los residuos carbonosos de la superficie del catalizador.

4.3.2.3.4 Análisis termogravimétrico

En vista de la desactivación observada en los catalizadores Rh/SmCe y Pt/CeZr, se le ha realizado un análisis termogravimétrico a ambos catalizadores tras su uso en reacción. Estos catalizadores se han ensayado en cuatro series a 450° C en las condiciones que se indican en la Figura 47.

Entre un ensayo y otro han sido sometidos a los tratamientos de recuperación que se han descrito en el apartado 4.3.2.3.3. La historia de las muestras de cada catalizador, que se resumen en la Tabla 7, son muy similares, lo que permite establecer comparaciones entre sus correspondientes termogramas.

<i>Etapa</i>	<i>Ensayo o tratamiento</i>	<i>Tiempo en reacción, min</i>	
		<i>Rh/SmCe</i>	<i>Pt/CeZr</i>
1	Ensayo RE a 450° C	200	192
2	Recuperación Método A	----	----
3	Ensayo RE a 450° C	202	194
4	Recuperación Método B	----	----
5	Ensayo RE a 450° C	231	204
6	Recuperación Método C	----	----
7	Ensayo RE a 450° C	193	191

Tabla 7. Historia de las muestras de catalizador Rh/SmCe y Pt/CeZr sometidas a análisis termogravimétrico.

Los resultados de estos análisis se muestran en la Figura 48. El termograma (TPO) del catalizador Rh/SmCe usado corrobora la presencia de especies carbonosas que se eliminan con un tratamiento de oxidación a temperaturas comprendidas entre 290 y 420° C. El máximo de la curva derivada coincide a 370° C, y se elimina un 0,47 % de la masa inicial de la muestra. Existe otro descenso de masa significativo a temperaturas superiores a 800° C. Este mismo descenso de masa, y con una pendiente muy similar, se observa en el análisis realizado a la muestra de catalizador fresco, lo que implica que no se trata de depósitos carbonosos producidos por la reacción.

La presencia de depósitos carbonosos explicaría la desactivación del catalizador. Ahora bien, si ésta es la única causa de desactivación, un tratamiento de oxidación a 420° C permitiría la recuperación de la actividad a sus valores iniciales. Esto ha quedado demostrado en el apartado 4.3.2.3.3,

ya que el método A, que consiste en un simple tratamiento de oxidación, permite la recuperación total del catalizador.

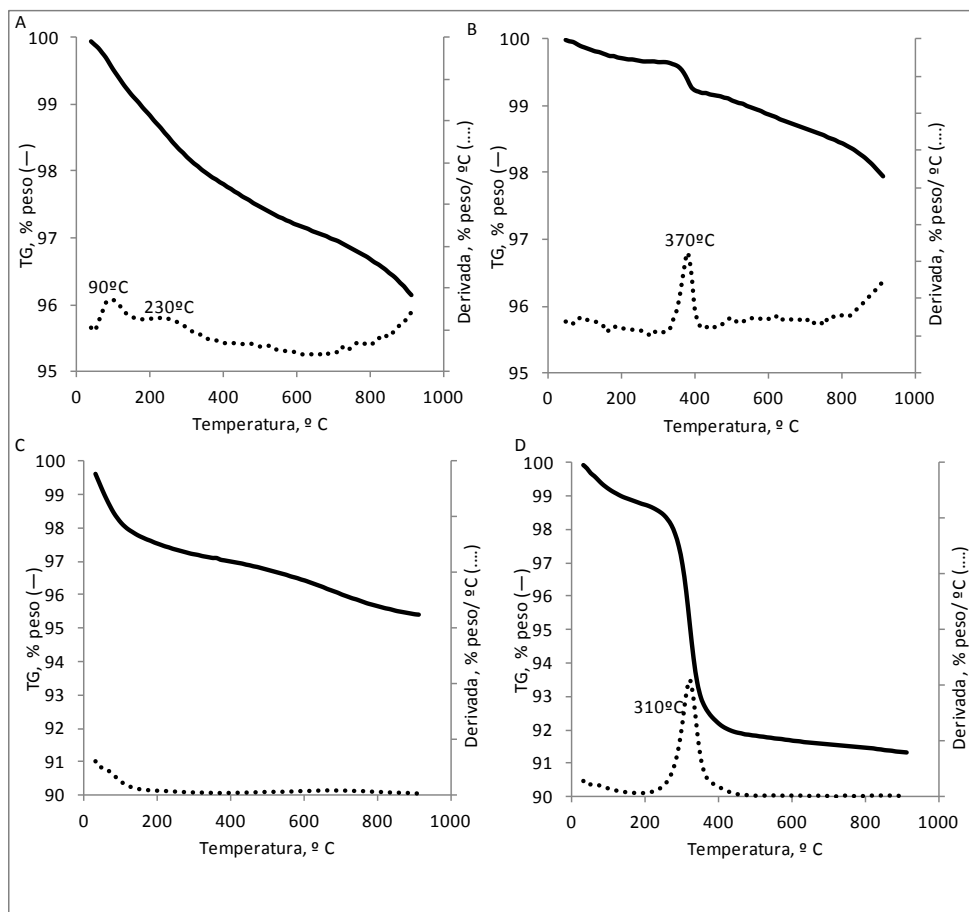


Figura 48. Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores Rh/SmCe y Pt/CeZr usados en el RE a 450° C. Rh/SmCe: muestra fresca (A) y catalizador usado (B). Pt/CeZr: muestra fresca (C) y catalizador usado (D). Condiciones análisis: Temperatura: Ambiente – 950 °C; Velocidad calentamiento: 20° C/min; Flujo: 90 ml/min de 21 % O₂ en helio.

El termograma (TPO) del catalizador Pt/CeZr, también evidencia la presencia de formaciones carbonosas (6,9 %), que se eliminan mediante un tratamiento de oxidación a temperaturas comprendidas entre 190° y 420° C.

Comparando los resultados de ambos catalizadores, se observa que aunque ambas muestras han tenido una historia muy semejante, la formación de carbón es muy superior en el Pt/CeZr (6,9 %) y hay diferencias significativas en las temperaturas del máximo de la derivada, 310° C para el Pt/CeZr y 370° C para el Rh/SmCe. Por tanto, podemos concluir que, si bien sobre el catalizador de rodio se forma menor cantidad de carbón, este es más grafitico que el formado sobre el catalizador de platino, y por tanto más difícil de eliminar. Ordoñez y col. [277] observaron también que la temperatura de combustión del coque formado sobre los catalizadores era superior en 90° C para un catalizador de rodio (440 °C) que para otro de platino (350° C), soportados ambos en alúmina. De igual modo, la cantidad de carbón depositado era superior en el catalizador de platino, que se desactivaba más rápidamente. Los autores atribuyen este comportamiento al tipo de carbones formados. Valores bajos de la temperatura de combustión están relacionados con carbones que se queman más fácilmente. Se trata de coke de bajo peso molecular y baja densidad, que por tanto ocupa más volumen, y bloquea una mayor cantidad de sitios activos.

Si comparamos el termograma de la muestra de Pt/CeZr usada en el RE (Figura 48) con la del mismo catalizador usada en los ensayos de oxidación parcial (Figura 31), se observa que ambos termogramas son idénticos. Únicamente se observa un máximo en la derivada a temperaturas de 300-310 °C. Esto sugiere que la naturaleza de los depósitos carbonosos carbones formados es igual en ambas reacciones.

4.3.2.3.5 PtCe/P

El catalizador Pt/Ce P muestra un comportamiento mucho más estable que el Rh/SmCe y el Pt/CeZr (Figura 49), manteniendo constante su actividad durante al menos 4 horas. La conversión de etanol está próxima al 100% y la de agua al 30%, valores muy similares a los obtenidos con los dos catalizadores anteriores. Esto significa que sólo parte del etanol experimenta reformado con vapor de agua (R10) produciendo CO₂ (50%) e hidrógeno (30%) como principales productos. Además se producen cantidades significativas de metano y CO. Pero, al contrario de lo que ocurriría con el Rh/SmCe y el Pt/CeZr, la presencia de Pt/Ce P hace que el rendimiento de CO (25%) sea bastante superior al del metano (15%). Esto implica que existe otra vía de formación de CO, además de la descomposición de acetaldehído (R14), probablemente el reformado de etanol (R11)

Es interesante señalar que, en presencia de este catalizador, mucho más estable que los anteriores, únicamente se detecta acetona a nivel de trazas y no se detecta la formación de acetaldehído o etileno. La ausencia de estos tres productos, que algunos autores como Platon y col. [222] y Guil y col. [177] señalan como responsables de la desactivación del catalizador, explicaría la estabilidad observada en presencia de Pt/Ce P. La formación de cantidades importantes de etano (8 %), sugiere que inicialmente se forma etileno, pero el catalizador favorece la hidrogenación de este compuesto (R22) en vez de su polimerización para formar depósitos carbonosos (R29), causantes en última instancia de la desactivación del catalizador (Figura 50).

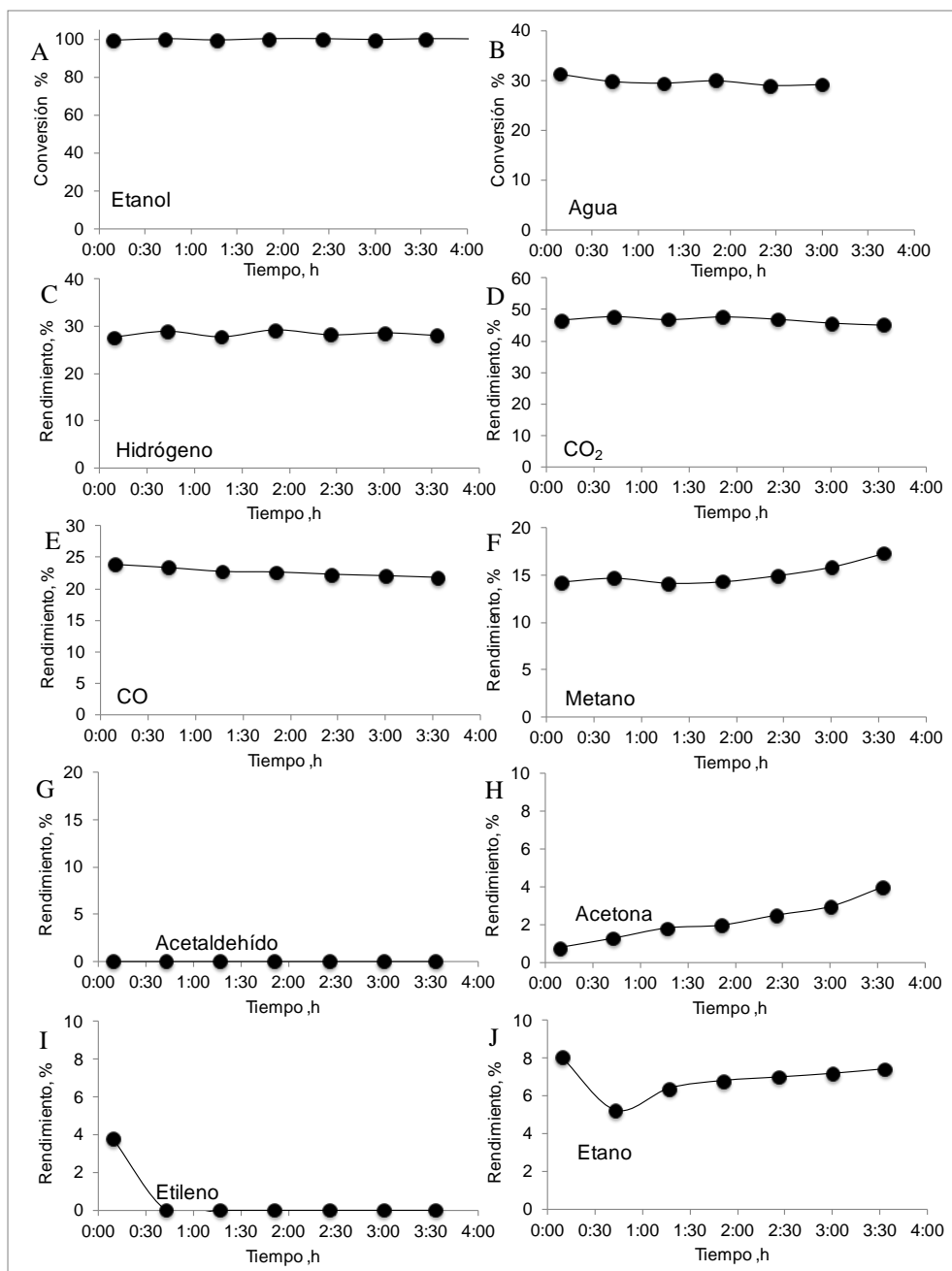


Figura 49. RE sobre catalizador Pt/Ce P a 450° C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 3,9:13,8:82,3. Razón molar agua:etanol = 3,6:1. W/F = 0,2 g cat·h/g etanol.

Si bien la formación de etano no es muy común en el reformado de etanol, algunos autores han reportado la presencia de este compuesto entre los productos de reacción. Domok y col. [248] obtuvieron etano, con una selectividad del 8 %, en el reformado de etanol a 450° C con catalizadores de platino soportados sobre óxidos mixtos de alúmina y zirconio. Estos datos encajan con los obtenidos en nuestros ensayos ya que hemos obtenido etano con los dos catalizadores de platino, si bien la desactivación del Pt/CeZr hace que este producto solamente se detecte durante los primeros minutos de reacción.

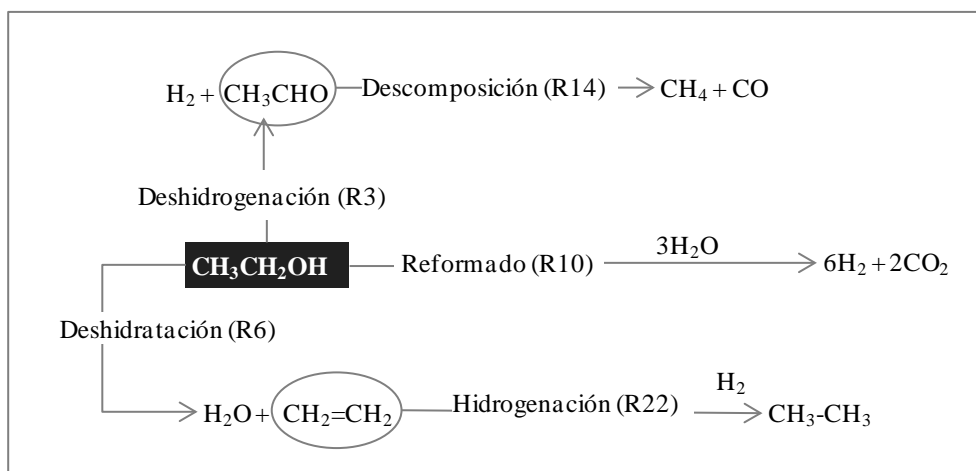


Figura 50. Vías reactivas preferentes en el RE de etanol con catalizador Pt/Ce P a 450°C para agua:etanol 3,6 de mol/mol.

Del mismo modo, la obtención de cantidades importantes de metano y CO, indican que parte del etanol sufre deshidrogenación (R3) dando lugar a acetaldehído, y que la presencia del catalizador favorece la descomposición de este compuesto (R14), ya que no se detecta entre los productos de reacción. La concurrencia de las reacciones de deshidratación y deshidrogenación de simultáneas al reformado, explicaría por qué la conversión de etanol está en torno al 100% y en cambio la de agua no

supera el 30%, aunque la proporción en la que se alimentan ambos reactivos es casi la correspondiente por estequiometría.

Tras este ensayo a 450° C, y puesto que el catalizador no se desactivaba, se realizaron una serie de ensayos consecutivos a temperaturas inferiores a 450° C. También se sometió a una serie de tratamientos de recuperación, tal como se resume en la Tabla 8. La historia de este catalizador es diferente a la del Rh/SmCe y Pt/CeZr por este motivo los resultados obtenidos no deben compararse.

<i>Etapas</i>	<i>Ensayo o tratamiento</i>	<i>Tiempo en reacción, min</i>
1	Ensayo RE a 450° C	363
2	Ensayo RE a 435° C	168
3	Ensayo RE a 420° C	158
4	Recuperación Método A	---
5	Ensayo RE a 450° C	115
6	Ensayo RE a 405° C	158
7	Ensayo RE a 390° C	169
8	Ensayo RE a 375° C	51
9	Recuperación Método C	---
10	Ensayo RE a 450° C	247
11	Recuperación Método A	---
12	Ensayo RE a 450°C	254

Tabla 8. Historia del catalizador Pt/Ce P antes del análisis termogravimétrico

De los resultados del análisis termogravimétrico (Figura 51) se deduce que con este catalizador también se forman depósitos de carbono que se pueden eliminar mediante un tratamiento de oxidación a temperaturas comprendidas entre 190 y 380° C. El máximo de la derivada está en 290° C, temperatura muy similar a la del Pt/CeZr (310° C) y bastante inferior a la del Rh/SmCe (370° C). Esta diferencia de temperaturas sugiere que el tipo de carbones formados en los catalizadores de platino es diferente a los formados en los catalizadores de rodio como ya se comentó en el apartado 4.3.2.3.4. Se observa también otro máximo menos pronunciado a 120° C.

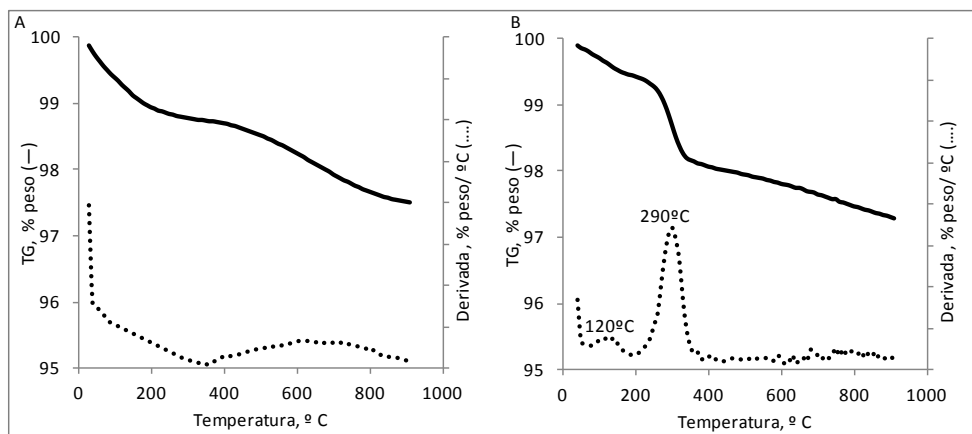


Figura 51. Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) del catalizador Pt/Ce P. A: muestra fresca; B muestra usada en RE de etanol a 450°C. Condiciones análisis: Temperatura: Ambiente – 950 °C; Velocidad calentamiento: 20° C/min; Flujo: 90 ml/min de 21 % O₂ en helio.

Comparando este termograma con de la muestra de catalizador usada en la reacción de oxidación parcial (Figura 31) se observa que los máximos en la derivada con ambas muestras usadas coinciden. Esto significa que el tipo de carbones formados sobre el catalizador Pt/Ce P en ambas reacciones, son de la misma naturaleza. Este mismo comportamiento ya se observó sobre el catalizador Pt/CeZr (ver apartado 4.3.2.3.4). Las diferencias observadas en el tipo de residuos carbonoso entre los dos catalizadores de platino deben por tanto atribuirse a la naturaleza del catalizador. Puesto que el pico a 320° C es común y se atribuye depósitos de carbono sobre el platino, el de 120° C, que sólo aparece en el Pt/Ce P, podría deberse a algún tipo de carbón depositado sobre el soporte de óxido de cerio.

4.3.2.3.6 *Efecto del soporte*

En apartados anteriores se han discutido los resultados obtenidos a 450° C. Comparando la distribución de productos obtenida en presencia de Pt/Ce P, con la lograda con Rh/SmCe y Pt/CeZr, observamos diferencias

significativas, no tanto en el rendimiento a hidrógeno, que está en torno al 30% para los tres catalizadores, sino en productos secundarios; la ausencia de etileno y acetaldehído entre los productos de reacción obtenidos con el Pt/Ce P explicaría la mayor estabilidad de este catalizador frente a los otros dos. Esto no significa que no se forme acetaldehído y etileno como productos primarios de reacción, sino que el catalizador es capaz de transformarlos en otros menos dañinos para la estabilidad: el etileno en etano (R22), y el acetaldehído en metano y CO (R14).

Entre los dos catalizadores de platino, con igual contenido de metal, observamos que el que contiene zirconio en el soporte (Pt/CeZr) es más selectivo a metano, en detrimento de CO y CO₂. En el mismo sentido apuntan las investigaciones de Roh y col. [221], quienes estudiaron el reformado con vapor de etanol sobre catalizadores de Rh en soportes mixtos de CeO₂ y ZrO₂, observando un mayor rendimiento a H₂ y CO₂ cuanto mayor era la proporción de CeO₂ en el soporte. Además, únicamente observaron desactivación en el catalizador con mayor proporción de óxido de zirconio.

Noronha y col. encontraron resultados similares analizando el efecto del soporte con catalizadores de platino soportados en óxidos mixtos de cerio y zirconio, concluyendo que la presencia de zirconio favorece la formación de acetaldehído y etileno [55]. Encuentran una desactivación importante del catalizador, más rápida cuanto mayor es el contenido de zirconio del soporte; de hecho, el único catalizador que presenta un periodo de estabilidad inicial (unas dos horas) no contiene zirconio en el soporte. Este es el mismo comportamiento que hemos observado con nuestros catalizadores. Noronha y col. atribuyen este comportamiento a una mayor dispersión del platino sobre el soporte.

4.3.2.4 Estrategias para mejorar la selectividad a hidrógeno y la estabilidad de los catalizadores.

De todo lo expuesto en el apartado anterior se puede concluir, que en las condiciones estudiadas, el catalizador Pt/Ce P muestra un comportamiento estable, con un rendimiento a hidrógeno del 30%. Los catalizadores de Rh/SmCe y Pt/CeZr también muestran un buen rendimiento a hidrógeno, sin embargo se desactivan muy rápidamente. Se ha demostrado que es posible recuperar su actividad con un tratamiento con oxígeno a 450° C, esto no evita que se desactiven de nuevo muy rápidamente. Es necesario, por tanto, mejorar la selectividad a hidrógeno y la estabilidad de los catalizadores para que puedan ser utilizados para el recubrimiento de paredes de microcanales.

Los estudios termodinámicos sugieren que un aumento de la temperatura de reacción, por encima de 600-700°C, favorece las reacciones de reformado de ciertos subproductos como el metano, mejorando de este modo la selectividad a hidrógeno [278-279]. Sin embargo, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la concentración de CO en la corriente de productos; esto hace necesaria una etapa posterior de eliminación de este producto, muy dañino para las celdas de PEM. Una forma de reducir esta concentración es aumentar la concentración de agua en la alimentación de forma que se desplace el equilibrio de WGS (R25) hacia la derecha, favoreciendo la formación de hidrógeno y CO₂.

Por otro lado, está claro que es necesario mejorar la estabilidad de los catalizadores. Casi todos los estudios coinciden en que la principal causa de desactivación en reformado de etanol es la formación de coque, y esta aumenta con la temperatura siendo importante a partir de 450° C [19]. No

obstante, los estudios realizados por Verykios y colaboradores, sugieren que a temperaturas suficientemente elevadas la formación de depósitos de carbón disminuye [79-80]. Este fenómeno resulta una combinación de factores termodinámicos y cinéticos: a bajas temperaturas ($< 550\text{ }^{\circ}\text{C}$), la termodinámica favorece la formación de coque, pero a temperaturas más elevadas, se aumenta la velocidad de eliminación de carbón. El resultado es una mayor estabilidad de los catalizadores a temperaturas superiores a 700°C . Noronha y col. llegaron a un resultado similar estudiando la estabilidad de un catalizador de platino: mientras que a 500°C se desactivaba rápidamente, a 800°C , en las mismas condiciones, permanece estable durante al menos 20 horas [29]

Otra estrategia que mejora la estabilidad de los catalizadores consiste en aumentar la concentración de agua en la alimentación, trantando de favorecer de este modo las reacciones de gasificación del carbón depositado sobre el catalizador (reacciones inversas a (R30) y (R31)). Noronha y col. observaron una disminución en la velocidad de desactivación de catalizadores de platino en el reformado con vapor a 500°C , con un aumento de la razón agua-etanol en la alimentación [237- 238], concluyendo que la adición de agua favorece las reacciones de reformado frente a la deshidrogenación o la deshidratación directa, disminuyendo la formación de acetaldehído y etileno [237]. Estos dos productos están relacionados con la desactivación del catalizador. Dömök y col. [246] llegaron a las mismas conclusiones en el RE con catalizadores de platino soportados en alúmina.

Por tanto, para mejorar al mismo tiempo la selectividad a hidrógeno y la estabilidad de los catalizadores se puede seguir una estrategia

combinada que consiste en una subida de la temperatura de reacción y en un aumento de la concentración de agua en la alimentación.

4.3.2.4.1 *Efecto de la temperatura*

Tratando de encontrar la temperatura óptima de trabajo se ha realizado una serie de ensayos sucesivos con el catalizador Pt/Ce P, el más estable a 450° C, a varias temperaturas de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 52. Como puede observarse, a 700°C el catalizador muestra un comportamiento muy estable, con conversión completa de etanol, y un rendimiento a hidrógeno del 50%. Únicamente se obtienen CO₂ y metano como subproductos, con un rendimiento del 50% para ambos. No se detecta CO más que a nivel de trazas. Analizando el esquema reactivo se puede concluir que una parte importante del etanol sufre reformado y otra parte, descomposición en metano y CO₂.

Un descenso en la temperatura de reacción hasta 650° C, hace que el catalizador se vuelva inestable y se desactive, cayendo la conversión hasta el 80% en menos de dos horas (Figura 52). De igual modo disminuyen los rendimientos de hidrógeno, metano y CO₂, apareciendo etileno y acetaldehído, cuyos rendimientos aumentan con el tiempo.

Con un simple aumento de la temperatura de nuevo hasta 700°C se recupera la actividad inicial del catalizador, sin necesidad de ningún tratamiento de regeneración intermedio. El catalizador muestra de nuevo un comportamiento estable, tanto en conversión de etanol y agua, como en los rendimientos a los diferentes productos. En cambio, si se repite el ensayo a temperaturas más bajas (600° C), el catalizador se desactiva aún más rápidamente que a 650° C. En la misma dirección apuntan los trabajos de Noronha y col. sobre el reformado con vapor de etanol sobre catalizador de

Pt/CeO₂ a 500° C [239] con resultados similares a los mostrados en este apartado. Inicialmente observaron la formación de H₂, metano y CO₂.

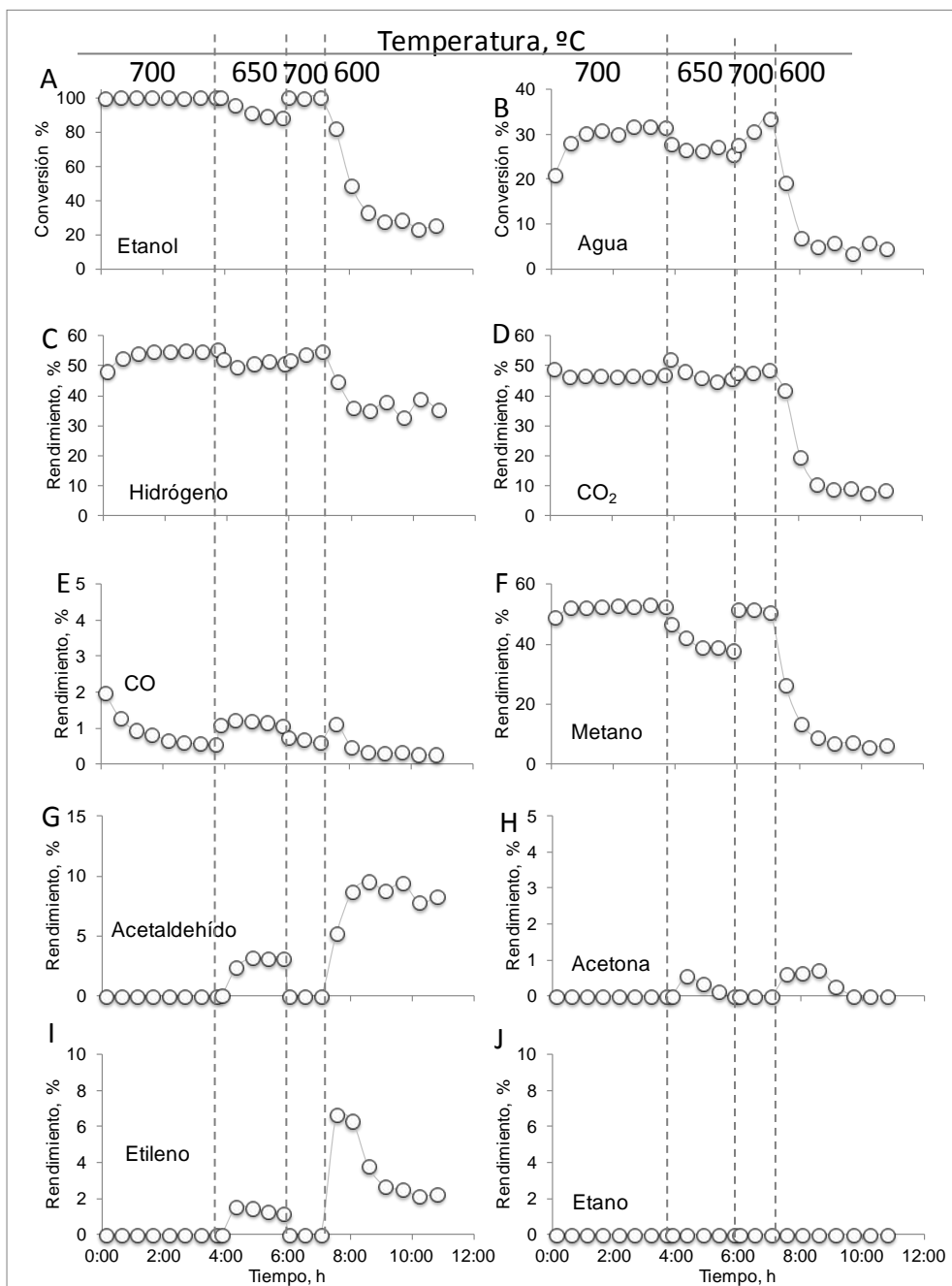


Figura 52. Influencia de T_R en la estabilidad del catalizador Pt/Ce P en el RE. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 2,2:13,4:84,4. W/F = 0,36 g cat-h/g etanol. Las líneas discontinuas señalan los cambios de T_R , °C.

Los autores reportan una rápida desactivación del catalizador, que se manifiesta por una caída de la conversión de etanol y del rendimiento de hidrógeno, acompañado por el aumento del acetaldehído.

De este experimento se puede concluir que a 700° C la termodinámica no es favorable a la formación de coque, y corrobora que para temperaturas por encima de 600° C, el catalizador se muestra más estable cuanto mayor es la temperatura de reacción, como habían publicado previamente Noronha y col. [29] y Verykios y col [79,80].

Se puede concluir que la temperatura óptima de trabajo, que permite un comportamiento estable del catalizador es 700° C.

4.3.2.4.2 Efecto de la razón molar agua-etanol.

En la Figura 53 se muestra el efecto de la razón entre las concentraciones de etanol y agua en la alimentación. Como se puede observar, un aumento de la concentración de agua mejora considerablemente la estabilidad del catalizador, permaneciendo estable durante más de cuatro horas para razones molares agua:etanol = 6, mientras que cuando la razón es de 3,6 se desactiva rápidamente. La desactivación se manifiesta por una disminución significativa de la conversión de etanol y agua, y en los rendimientos a hidrógeno, CO₂ y metano. Al mismo tiempo se observa un aumento del acetaldehído y del etileno. La formación de etileno, sugiere la deshidratación de etanol (R6), lo explicaría la disminución de la conversión de agua hasta valores incluso negativos, y justificaría que la conversión de agua sea menor cuando la razón agua:etanol

es 3,6 que para 6. En cuanto a la distribución de productos, se observa un aumento significativo de la selectividad a hidrógeno y CO_2 al aumentar la concentración de agua en la alimentación, debido probablemente al desplazamiento de gas de agua (R_{25}). Se puede concluir que para favorecer la estabilidad de los catalizadores, así como mejorar el rendimiento a hidrógeno, se debe trabajar con razones molares agua:etanol de 6:1.

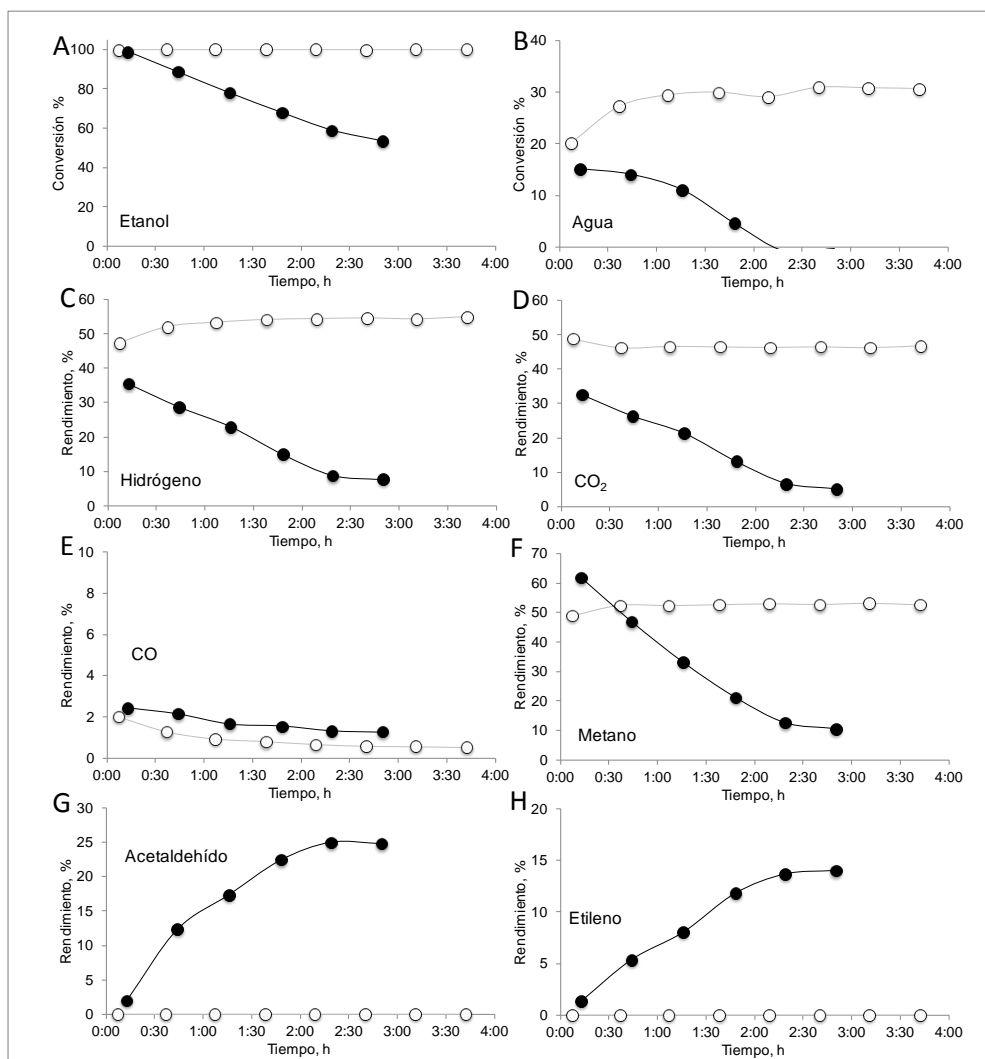


Figura 53. Influencia de la concentración de agua en la estabilidad del catalizador Pt/Ce P en RE a 700 °C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales

productos (C-H). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Concentración etanol: 2,2%. W/F=0,36 g cat•h/getanol. Razón molar agua/etanol: □ 6 ■ 3,6

4.3.2.4.3 Discusión

De acuerdo con lo discutido en los dos apartados anteriores se puede concluir que las condiciones mas adecuadas para conseguir un rendimiento a hidrógeno alto y un comportamiento estable en el tiempo del catalizador es necesario operar a 700° C y con una razón molar agua: etanol de 6. Estas condiciones de operación, que a partir de aquí denominaremos “condiciones óptimas de operación”, son las seleccionadas para los ensayos posteriores, orientados a mejorar la selectividad a hidrógeno y la estabilidad de los catalizadores con el fin de seleccionar el más adecuado para el recubrimiento de las paredes de los microcanales.

4.3.2.5 Ensayos de estabilidad a alta temperatura

4.3.2.5.1 Rh/SmCe

Los datos de los experimentos realizados con el catalizador Rh/SmCe a 700° C se presentan en la Figura 54.

Al contrario de lo que ocurría a 450° C, (ver apartado 4.3.2.3.1), este catalizador muestra un comportamiento bastante estable a 700° C, con conversión total de etanol (la conversión de la reacción homogénea es del 65%), aunque la del agua no supera el 15%. Como productos principales se obtienen hidrógeno (37 %), CO₂ (40 %) y metano (59 %) y además, trazas de CO (rendimiento inferior al 5%) y etileno (2%). Éste último producto únicamente se observa durante la primera hora en reacción. Se observa un periodo inicial de transición de unas dos horas, en el cual aumentan los

rendimientos de hidrógeno y CO₂ y disminuye el de metano. Transcurrido este tiempo, el catalizador muestra un comportamiento muy estable.

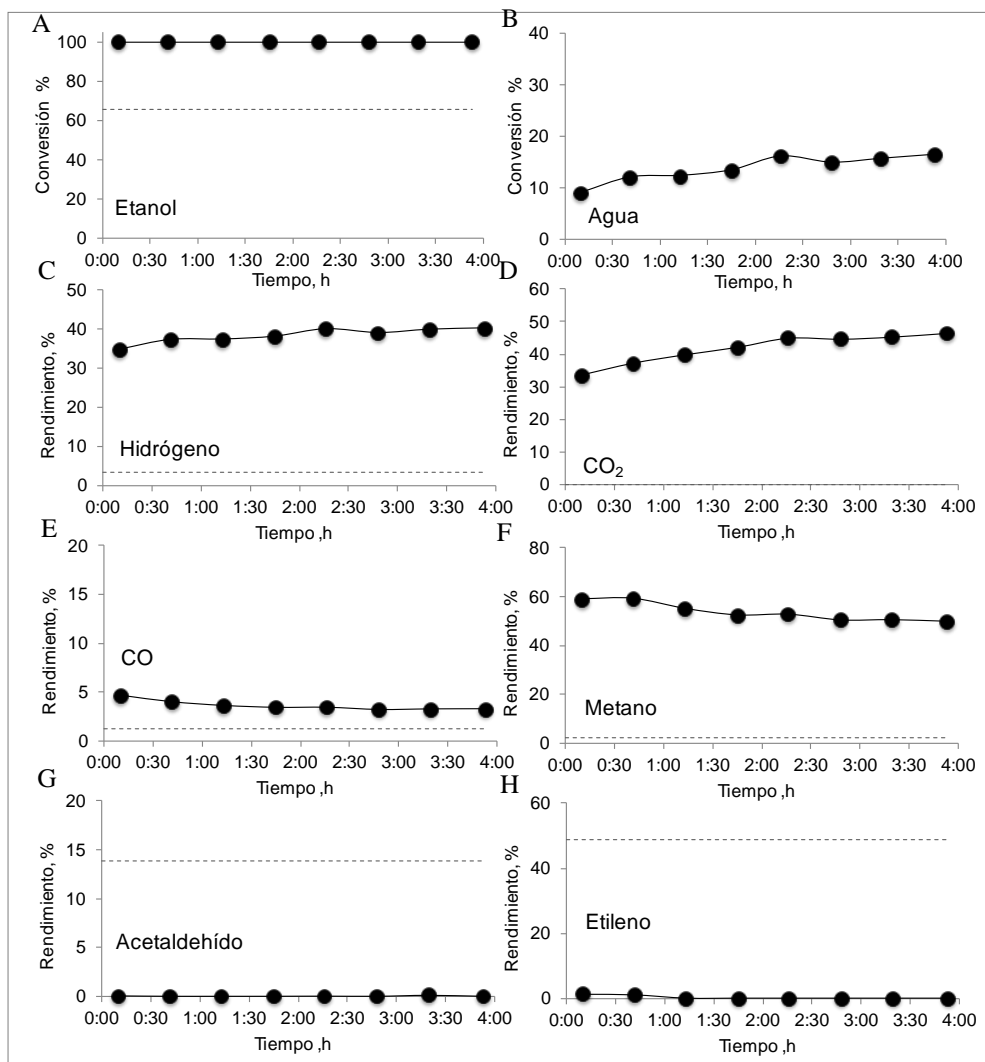


Figura 54. RE sobre catalizador Rh/SmCe a 700° C Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-H) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 2,2:13,6:84,2. Razón molar agua:etanol = 6. W/F = 0,18 g cat-h/g etanol. Las líneas discontinuas indican los valores obtenidos sin catalizador (reacción homogénea).

Se han comparado los resultados de la Figura 54 con los valores iniciales del ensayo a 450° C con este mismo catalizador (ver apartado

4.3.2.3.1) en la Tabla 9. Si bien las condiciones de alimentación y concentración de los reactivos son diferentes en ambos casos, apenas se observan diferencias en la distribución de productos. Esto significa que las vías reactivas son las mismas en ambos casos (ver Figura 44). La única diferencia está en la razón CO_2/CO muy superior en el ensayo a 700°C . Esto implicaría la participación de la reacción de desplazamiento de gas de agua, hacia la formación de hidrógeno y CO_2 , lo cual es razonable, ya que en el ensayo a 700°C , la concentración de agua alimentada es doble que en el ensayo de 450°C . Sin embargo, para una cantidad semejante de etanol reaccionado, se ha consumido menor cantidad de agua en el ensayo a 700°C que en el de 450°C . Esto sugiere que se está formando agua por otras vías, como la metanación de CO (R23) o la deshidratación (R6)

<i>Experimentos</i>		<i>$T_R=450^\circ\text{C}$ Agua/etanol = 3,6 mol/mol</i>	<i>$T_R=700^\circ\text{C}$ Agua/etanol = 6 mol/mol</i>
Rendimientos, % mol	H_2	32	35
	CH_4	61	59
	CO	14	5
	CO_2	17	34
Velocidad de consumo, mmol/h·gcat	Etanol	109	123
	Agua	116	71
Velocidad de formación mmol/h·gcat	H_2	210	259
	CH_4	133	145
	CO	31	12
	CO_2	37	84
Razón CO_2/CO		1,2	6,8

Tabla 9. Comparación resultados con catalizador Rh/SmCe tras 10 minutos en reacción. Condiciones reacción: 0,28 mol/h de alimentación; W/F = 0,2 g cat•h/g etanol. Ensayo a 450°C : EtOH:H₂O:He = 3,9:13,8:82,3; Ensayo a 700°C : EtOH:H₂O:He = 2,2:13,6:84,2

Como se ha comentado en el apartado 4.3.2.4 el objetivo que se perseguía con la modificación de las condiciones de reacción, (aumento de la concentración de agua y de la temperatura a 700°C), era doble: por un lado mejorar la estabilidad del catalizador y por otro aumentar el rendimiento a hidrógeno. A la vista de los resultados obtenidos con el catalizador Rh/SmCe parece claro que se ha conseguido mejorar la

estabilidad del catalizador, pero no así el rendimiento de hidrógeno, que solamente aumenta un 3%, ya que el elevado rendimiento de metano va en detrimento de la selectividad a hidrógeno.

4.3.2.5.2 NiLa/Al

Hasta este momento se han ensayado catalizadores basados en metales nobles con soportes de óxido de cerio principalmente, basándonos en sus buenos resultados en bibliografía [218-254]. Sin embargo, el níquel es un metal relativamente barato que resulta ser muy activo para esta reacción [45-135] y reformado de otros productos como metano [275]. Por este motivo se ha ensayado el catalizador NiLa/Al en el RE de etanol a 700° C. A pesar de que el uso de alúmina como soporte lleva asociados problemas de desactivación [47], varios estudios han demostrado que el uso de lantano permite neutralizar la acidez del soporte y mejora la estabilidad de catalizadores de níquel [79-81].

La Figura 55 muestra los resultados obtenidos con el catalizador NiLa/Al a 700° C. El catalizador muestra una conversión inicial de etanol del 100 % con un rendimiento a hidrógeno del 13%. Cabe señalar que la conversión de agua resulta negativa durante todo el ensayo, lo que significa que se está formando agua, vía la deshidratación de etanol (R6) , siendo el etileno uno de los principales productos obtenidos, con un rendimiento próximo al 25%. Además, se obtienen cantidades significativas de metano (25%), acetona (10%) y CO₂ (13%). Tras hora y media en reacción, la actividad del catalizador comienza a disminuir y en sólo tres horas se sitúa en valores muy próximos a la reacción sin catalizador. La desactivación se manifiesta por una disminución hasta valores inferiores al 5% de los rendimientos de hidrógeno, CO₂, metano y acetona, a la vez que aumenta el

rendimiento de acetaldehído. El rendimiento a etileno desciende ligeramente.

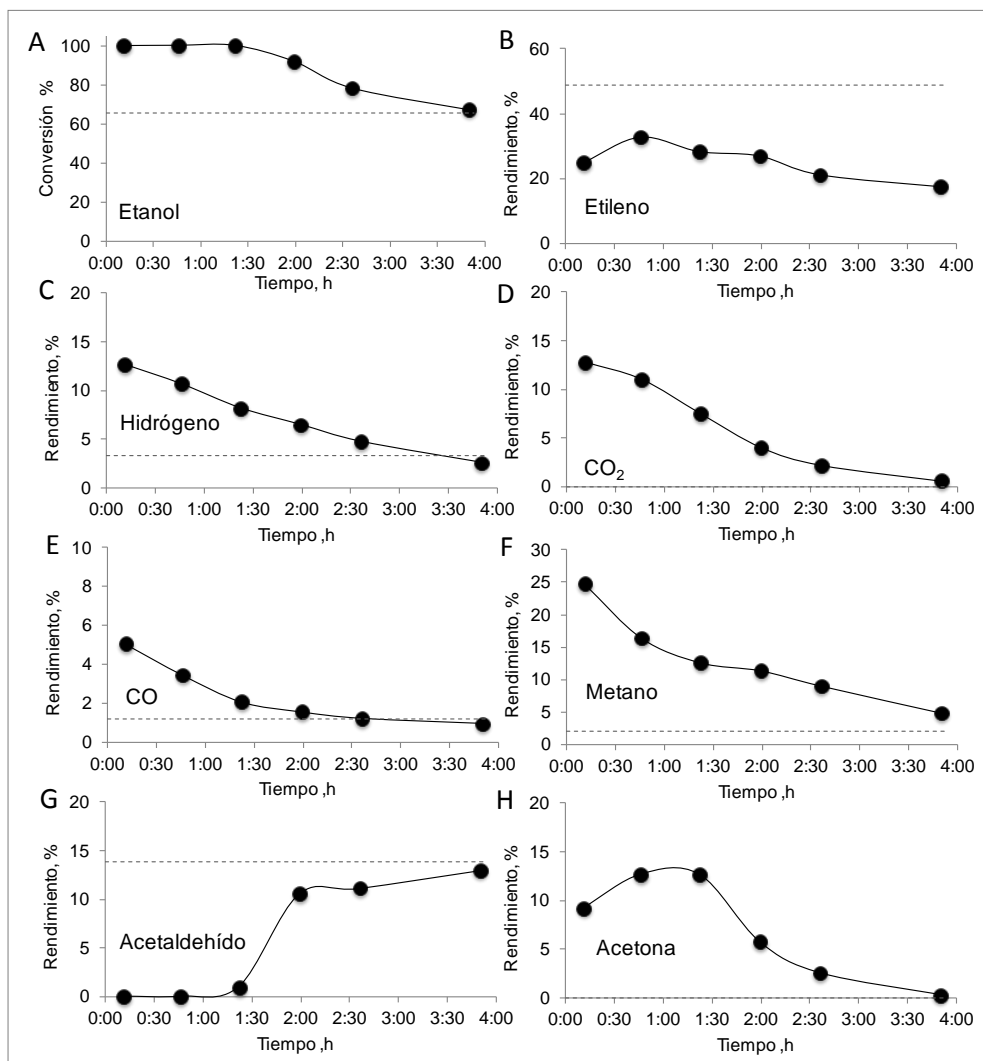


Figura 55. RE sobre catalizador NiLa/Al a 700° C. Conversión de etanol (A) y rendimiento a los principales productos (B-H) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 2,2:13,6:84,2. Razón molar agua:etanol = 6. W/F = 0,18 g cat·h/g etanol. Las líneas discontinuas indican los valores obtenidos sin catalizador (reacción homogénea).

Se observa que los balances de carbono en ningún caso superan el 70%, lo que implica que se está acumulando una gran cantidad de materia

en forma de coque dentro del sistema. El carbón se deposita principalmente sobre la superficie del catalizador, aunque otra parte importante del carbono alimentado se queda depositado sobre el termopar, y las paredes del reactor.

Observando la desactivación del catalizador se puede deducir las vías reactivas predominantes en el RE en presencia de NiLa/Al (Figura 56). Inicialmente se tienen cantidades significativas de metano y acetona, productos secundarios procedentes del acetaldehído mediante descomposición (R14) y condensación (R26) respectivamente. De aquí se puede deducir que una parte del etanol sufre deshidrogenación produciendo cantidades significativas de acetaldehído (R6), producto primario. La desactivación afecta a las reacciones secundarias de lo que se manifiesta por una disminución de los rendimientos de acetona y metano a la vez que aumenta el de acetaldehído.

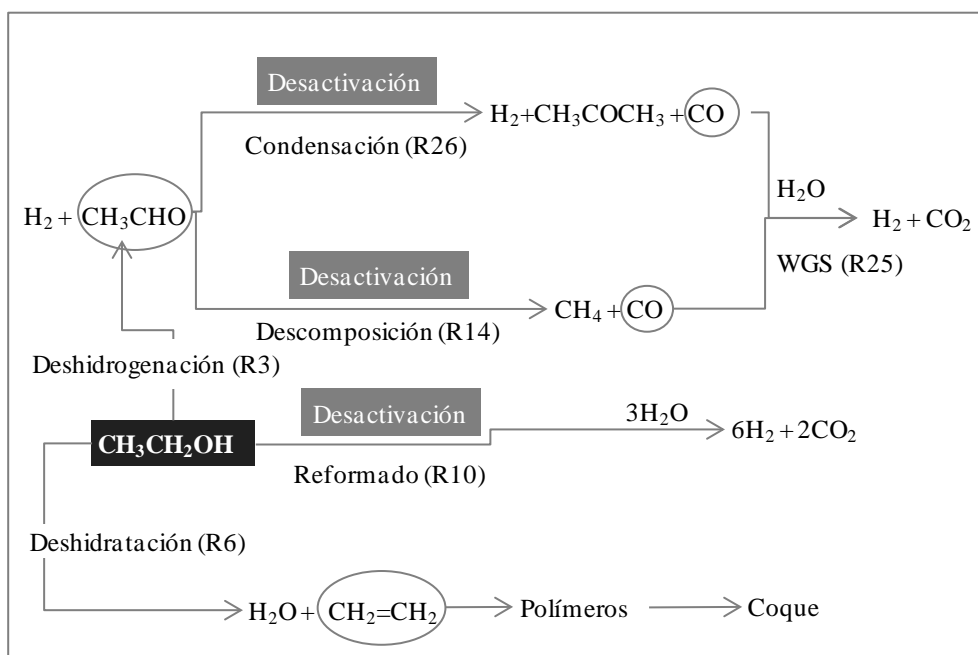


Figura 56. Vías reactivas preferentes en el RE de etanol con catalizador NiLa/Al a 700°C para agua:etanol = 6 mol/mol.

El rendimiento de CO es inferior al de metano. Puesto que ambos productos proceden de la descomposición de acetaldehído, esto implica que el CO se ha oxidado en CO₂, probablemente mediante WGS (R25), como ya se comentado para otros catalizadores. Como era de esperar, tanto el CO como el CO₂ disminuyen con el tiempo, ya que la cadena de reacciones se desactiva en el paso de descomposición de acetaldehído (R14).

El rendimiento de etileno pasa por un máximo y disminuye con el tiempo, situándose en valores significativamente menores a los obtenidos en ausencia de catalizador. Esto implica que una parte del etileno se está quedando depositado en forma de coque dentro del equipo de reacción, hecho que confirma el balance de átomos de carbono, que está en todo el ensayo por debajo del 75%.

En bibliografía existen numerosas publicaciones sobre reformado de etanol con catalizadores de níquel [45-135]. Casi todos los autores concluyen que la presencia de un soporte ácido como la alúmina contribuye a la deshidratación del etanol, dando lugar a etileno, precursor del coque, y por tanto responsable de la desactivación del catalizador, si bien algunos, como Fatsikostas y col. defienden que el uso de lantano reduce la formación de depósitos de carbón, mejorando la estabilidad del catalizador [79-81]. A la vista de los resultados obtenidos representados en la Figura 55, está claro que en nuestro caso, no se consigue esta estabilidad del catalizador.

4.3.2.5.3 Pt/Ce P

La Figura 57 muestra los resultados obtenidos con el catalizador de Pt/Ce P en las mismas condiciones utilizadas para ensayar el Rh/SmCe y el NiLa/Al. Este catalizador muestra un comportamiento muy estable con una conversión de etanol próxima al 100% y un rendimiento a hidrógeno y CO₂

cercano al 50 %. Como subproducto únicamente se obtiene metano, con un rendimiento del 50 %.

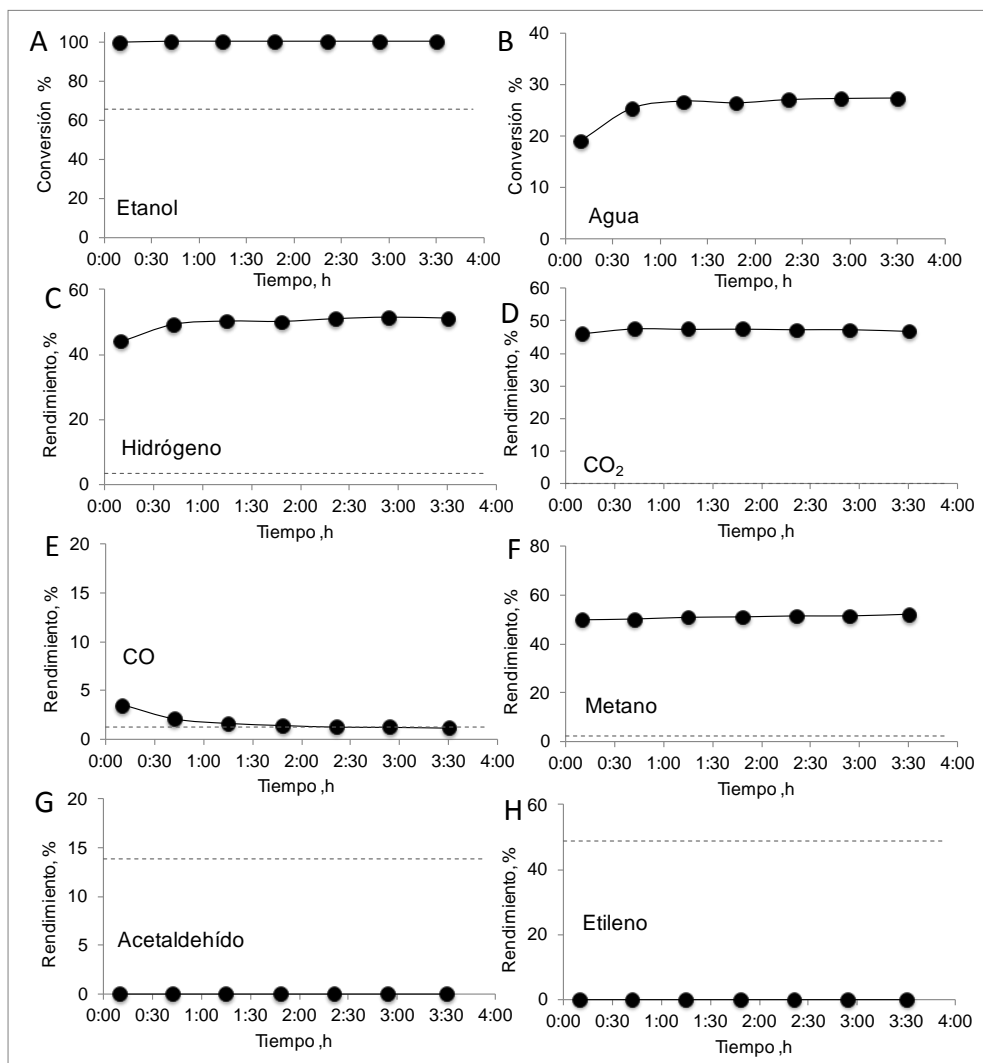


Figura 57. RE sobre catalizador de Pt/Ce P a 700° C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-H) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 2,2:13,6:84,2. Razón molar agua:etanol = 6. W/F = 0,18 g cat·h/g etanol. Las líneas discontinuas indican los valores obtenidos sin catalizador (reacción homogénea).

Se obtiene CO sólo a nivel de trazas, con un rendimiento inferior al 5%. Esto supone una ventaja ya que no resulta necesaria la eliminación de este producto en caso de que la corriente se quiera alimentar a una celda de combustible.

No se detectan ni acetaldehído ni etileno, productos principales en fase homogénea. Esto implica que o bien estos productos no se forman por competencia con otras reacciones más rápidas o que la presencia del catalizador permite su transformación en otros productos.

Para establecer el las vías reactivas predominantes con este catalizador, analizamos el rendimiento a metano. El platino es un catalizador típico de hidrogenación así que no es descartable que parte del metano proceda de la reacción de gasificación de carbón depositado sobre el catalizador (reacción inversa a (R28), lo que explicaría además la estabilidad observada. Sin embargo, como se ha comentado en apartados anteriores, es más probable que el metano proceda de la descomposición del acetaldehído (R14), producto primario formado por deshidrogenación de etanol. Esta reacción también se observa en fase homogénea, pero con un rendimiento del 15 %. Si la formación de acetaldehído se debiera únicamente a la fase homogénea, el metano formado por su descomposición (R14) tendría un rendimiento de 15% y sin embargo, tiene un rendimiento muy superior, 50%. Por tanto se puede concluir el Pt/Ce P favorece la deshidrogenación de etanol (R3) para formar acetaldehído. La estequiometría de la reacción (R14) determina cantidades equimoleculares de metano y CO. Sin embargo, el de CO no supera el 5%, siendo el CO₂ el otro producto principal. No obstante, resulta que la suma de rendimientos de CO y CO₂ es aproximadamente igual al rendimiento de metano (50 %). Esto nos lleva a concluir que el CO se oxida a CO₂, probablemente mediante la

reacción de WGS (R25), ya que estamos operando con un gran exceso de agua lo que provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de H_2 y CO_2 .

Por tanto podemos concluir, que si bien no es descartable la reacción de reformado directa (R10), la reacción global transcurre a través de una serie de etapas sucesivas que comienza con la deshidrogenación de etanol a acetaldehído (Figura 58)

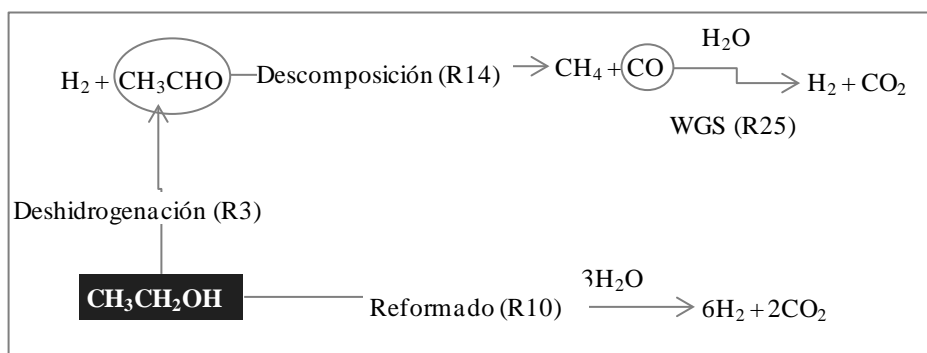


Figura 58. Vías reactivas preferentes en el RE de etanol con catalizador. Pt/Ce P a 700° C para agua:etanol = 6 mol/mol.

Si realizamos con el Pt/Ce P el mismo análisis que se ha hecho para el catalizador Rh/SmCe, comparando los resultados obtenidos en los ensayos a 450° C (Figura 49) y a 700° C (Figura 57), observamos algunas diferencias significativas Tabla 12. Por un lado, el rendimiento a hidrógeno es muy superior a 700° C (44 %) que a 450° C (27,7 %). Por tanto, se ha conseguido el objetivo de mejorar la selectividad a hidrógeno, operando en “condiciones óptimas de reacción”, tal como se proponía en el apartado 4.3.2.4.

La mayor diferencia está en los rendimientos de metano y CO. A 700° C, el rendimiento a CO es muy pequeño, lo que supone una ventaja, ya que se pretende usar el gas obtenido para alimentar celdas PEM, en las

cuales, la concentración de CO tiene que estar en niveles de pocas ppm. Por el contrario, un rendimiento a metano tan elevado tampoco es deseable puesto que resta selectividad al hidrógeno.

<i>Experimentos</i>		<i>T_R=450° C</i> <i>Agua/etanol = 3,6</i> <i>mol/mol</i>	<i>T_R=700° C</i> <i>Agua/etanol = 6</i> <i>mol/mol</i>
Rendimientos, % mol	H ₂	27,7	44
	CH ₄	14,3	50
	Etano	8,1	0
	CO	24	3,5
	CO ₂	46,7	46,1
Velocidad de consumo, mmol/h·gcat	Etanol	109	123
	Agua	123	141
Velocidad de formación mmol/h·gcat	H ₂	182	325,3
	CH ₄	31,2	123,2
	Etano	8,9	0
	CO	52,4	8,6
	CO ₂	102	114
Razón CO ₂ /CO mol/mol		1,9	13

Tabla 10. Comparación resultados con catalizador Pt/Ce P tras 10 minutos en reacción. Condiciones reacción: 0,28 mol/h de alimentación; W/F = 0,2 g cat•h/g etanol. Ensayo a 450° C: EtOH:H₂O:He =3,9:13,8:82,3; Ensayo a 700° C: EtOH:H₂O:He =2,2:13,6:84,2

Otra diferencia importante es que, se detecta etano (8 %) a 450° C pero no a 700° C. Puesto que hemos concluído que el etano procede de la hidrogenación del etileno, la ausencia de este producto contribuiría el mayor rendimiento de hidrógeno.

4.3.2.5.4 Selección de catalizador para recubrimiento de microcanales.

En apartados anteriores se han presentado y discutido los resultados correspondientes a cada uno de los catalizadores ensayados a 700° C. En este apartado vamos a comparar los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores para seleccionar uno de ellos, como candidato más idóneo para el recubrimiento de las paredes de los microcanales. La selección se realizará en base a dos criterios fundamentales: por un lado estabilidad del catalizador y por otro, selectividad a hidrógeno.

En la Figura 59 se muestra una comparación de la distribución de productos obtenida con los tres catalizadores ensayados a alta temperatura (700° C), tras diez minutos en reacción.

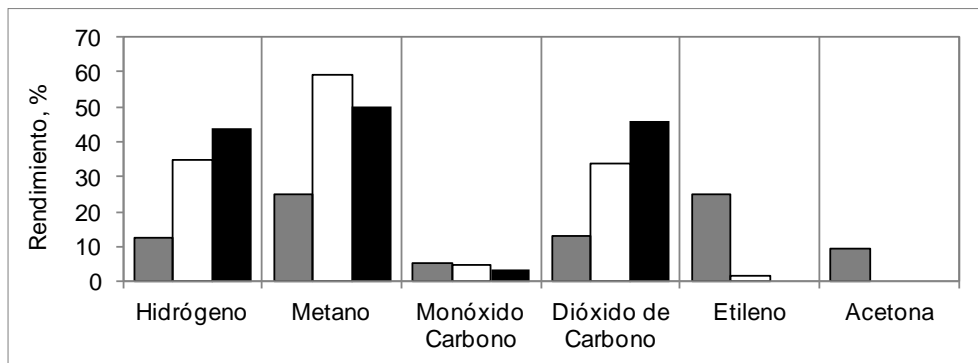


Figura 59. Comparación de la distribución de productos en los catalizadores en el RE a 700° C tras 10 minutos en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 2,2:13,4:84,4. W/F=0,18 g cat•h/getanol. ■ NiLa/Al □ Rh/SmCe ■ Pt/Ce P

El NiLa/Al es el catalizador que obtiene un menor rendimiento a hidrógeno, que es precisamente el producto de interés, y además experimenta una rápida desactivación (ver apartado 4.3.2.5.2). Por este motivo se descarta este catalizador para su utilización como recubrimiento de las paredes de los canales en los microreactores.

Tanto el Pt/Ce P (Figura 57), como el Rh/SmCe (Figura 54) muestran un comportamiento bastante estable en el tiempo, con conversión total de etanol pero difieren en la distribución de productos. La diferencia entre ambos reside en la distribución de productos. El Pt/Ce P obtiene mejores rendimientos a hidrógeno y CO₂, (44 y 46 %) que el Rh/SmCe, (35 y 33 %) respectivamente. Con ambos catalizadores el metano es el principal subproducto, obteniendo un rendimiento mayor con el Rh/SmCe, lo que resta selectividad hacia hidrógeno. El CO únicamente aparece a nivel de

trazas en ambos catalizadores, y por tanto no va a ser un factor determinante para la selección del catalizador.

Se ha decidido seleccionar el catalizador Pt/Ce P como candidato para recubrir las microreactores en la reacción de reformado de etanol. Esta decisión se ha basado en dos razones: permite obtener un mayor rendimiento a hidrógeno y CO₂ que el Rh/SmCe en las condiciones “optimizadas” de operación y es mucho más estable que el Rh/SmCe en los ensayos realizados a baja temperatura (ver apartado 4.3.2.3). Aunque en esas condiciones el rendimiento a hidrógeno es menor (28 %), y se obtiene 24 % de CO, el hecho de que el catalizador se mantenga estable permitiría flexibilizar las condiciones de reacción en caso de que fuese necesario.

Una vez seleccionado el catalizador más adecuado, todos los estudios posteriores irán encaminados a estudiar las propiedades del Pt/Ce P que permitan adecuar este catalizador a las características singulares de los microreactores.

4.3.2.5.5 *Efecto del tiempo de residencia*

Una de las limitaciones del uso de reactores de microcanales es la cantidad total de catalizador (de fase activa) que se puede cargar por microcanal. Dado que el catalizador se deposita sobre las paredes, y que el grosor de la capa a depositar tiene que ser limitado, para mantener una sección transversal razonable, la cantidad máxima de carga catalítica tiene un límite superior por canal (o por unidad de longitud del mismo). Por ello es necesario buscar condiciones de operación con la menor masa de catalizador posible, para minimizar el tamaño del dispositivo.

Por otra parte, es imprescindible que los microreactores tengan un tamaño reducido, puesto que se pretende que sirvan para alimentar sistemas

portátiles. El modelo desarrollado por nuestro equipo de trabajo tiene unas dimensiones de 20 x 20 x 44 mm (Figura 4). Es por ello, por lo que en nuestros ensayos se ha tratado de buscar las condiciones que permitan obtener un mayor rendimiento a hidrógeno con una conversión total de etanol. Si bien esto es un inconveniente para el estudio de la estabilidad de los catalizadores, supone una gran ventaja práctica para su uso en los reactores de microcanales. Trabajar en condiciones de conversión completa de etanol nos evitará tener que recircular la corriente de productos, lo que se traduce en un diseño más simple y compacto del microreactor.

Puesto que el diseño de la propia instalación experimental no permite trabajar con flujos mayores de alimentación, se han realizado varios ensayos con menor cantidad de catalizador, para comprobar la influencia del tiempo de residencia en la conversión de etanol y distribución a los diferentes productos.

Como se observa en la Figura 60 se ha disminuido el tiempo de residencia hasta un valor 5 veces inferior al inicial, y aún así, se observa una conversión completa de etanol a 700° C. No obstante, se observan algunas tendencias dependientes del tiempo de residencia. Así, los rendimientos a hidrógeno y dióxido de carbono, aumentan con el tiempo de residencia, y el de metano disminuye ligeramente. El CO alcanza un valor máximo para un tiempo de residencia de 0,11 g cat·h/ g etanol. Su evolución es típica de un producto intermedio de reacción. Si tenemos en cuenta que la suma de rendimientos de CO y CO₂ es del mismo orden que el rendimiento de metano, podemos suponer que inicialmente el etanol se deshidrogena a acetaldehído (R3), que posteriormente se descompone en metano y CO (R14). Posteriormente el CO se transforma en CO₂, ya sea por oxidación directa o mediante WGS (R25)

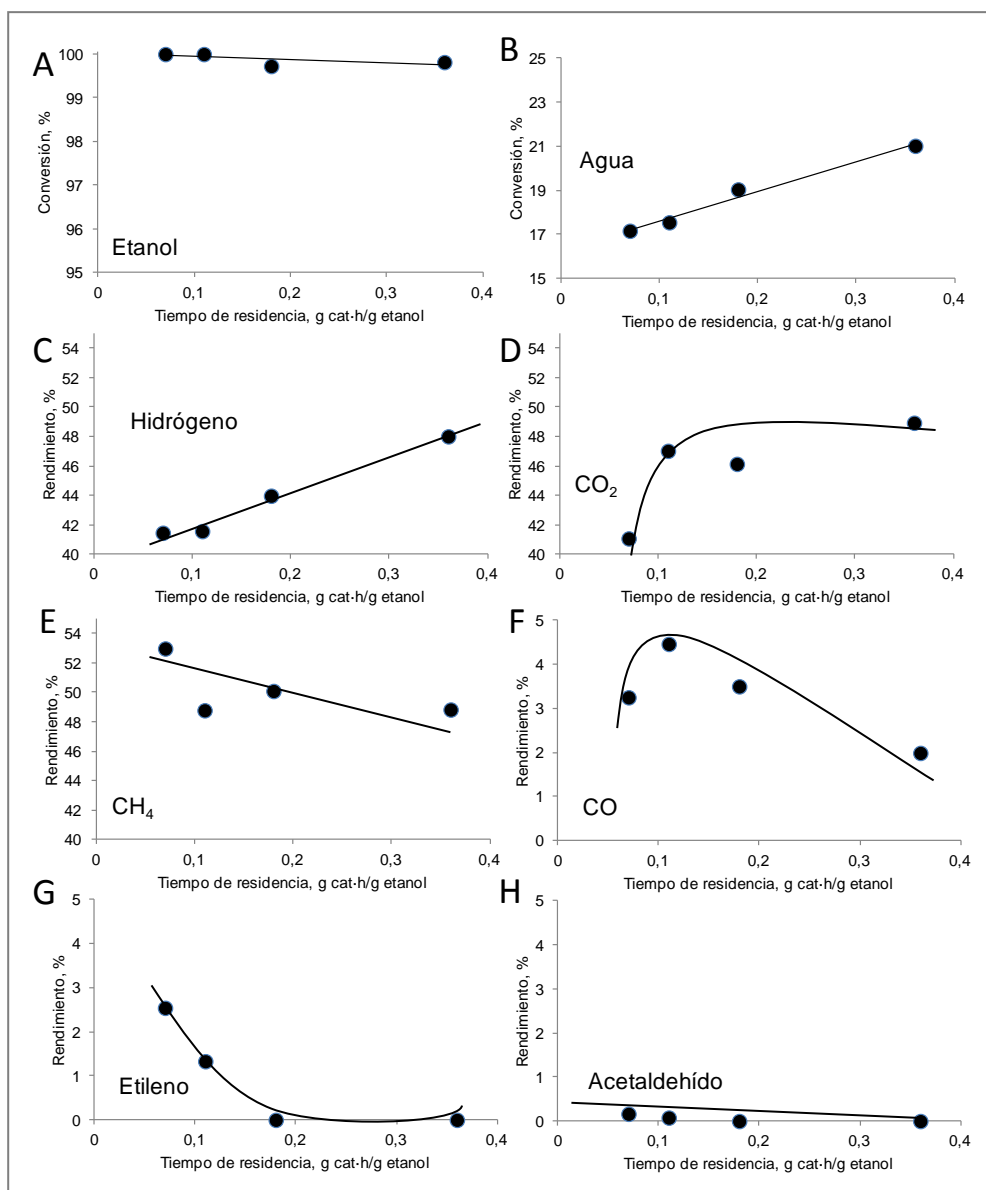


Figura 60. Influencia del tiempo de residencia en el RE con catalizador Pt/Ce P a 700° C tras 10 minutos en reacción. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimientos a los principales productos (C-H). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH: H₂O: He = 2,2:13,4:84,4.

Únicamente se detecta etileno (3 %) a los tiempos de residencia más bajos. Esto implica que la presencia de catalizador inhibe la formación homogénea de este compuesto por la competencia de otras reacciones

catalizadas. Aún así, no se observa desactivación en al menos 3 horas ni siquiera en el ensayo a menor tiempo de residencia (Figura 61).

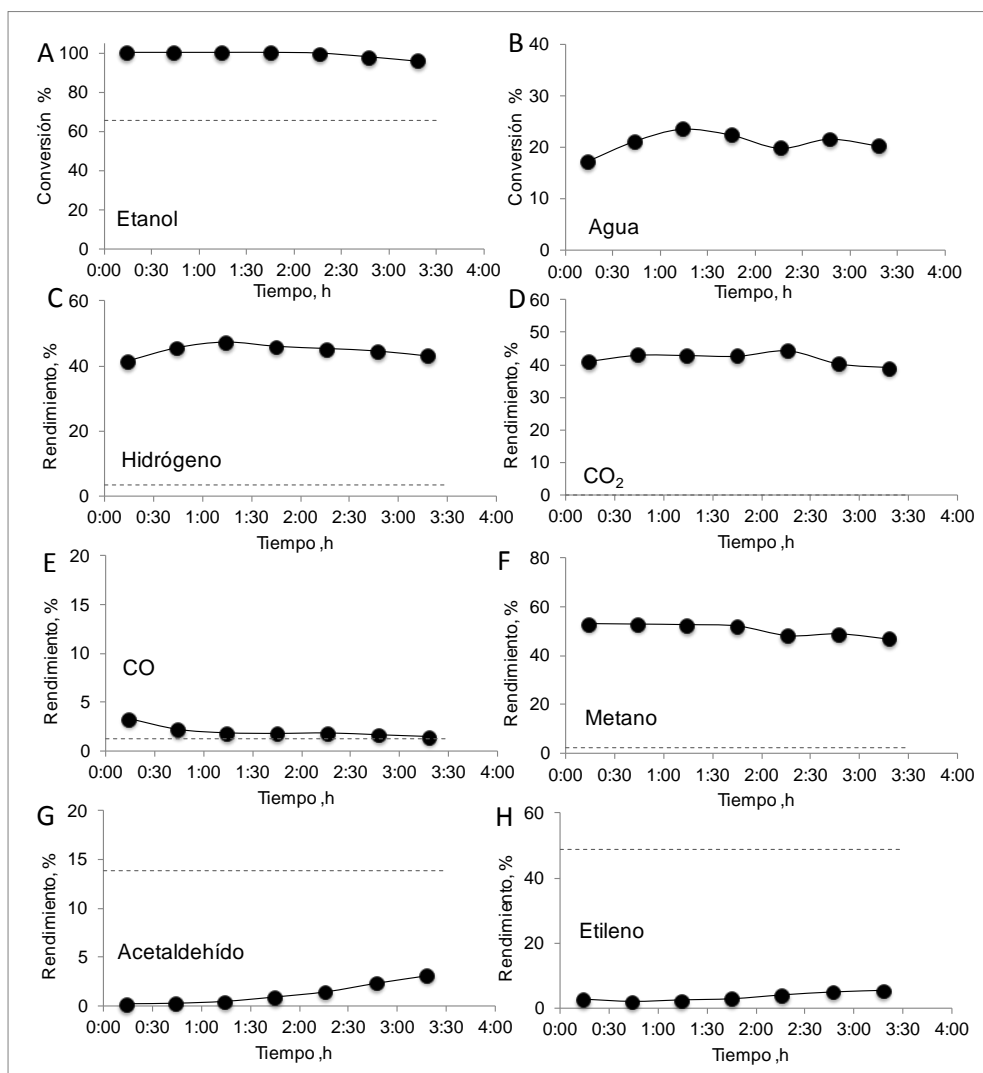


Figura 61. Estabilidad de catalizador Pt/Ce P en el RE a 700° C y W/F = 0,07 g cat·h/g etanol. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-H). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He =2,2:13,6:84,2. Razón molar agua:etanol = 6. Las líneas discontinuas indican los valores obtenidos sin catalizador (reacción homogénea).

Se puede concluir que con el catalizador Pt/Ce P es suficiente un tiempo de residencia de 0,07 g cat-h/ g etanol para conseguir un buen rendimiento de hidrógeno (42 %) con conversión total de etanol y de forma estable. El reducir el tiempo de residencia necesario supone una importante ventaja práctica en la aplicación de este catalizador como recubrimiento de los microcanales, ya que permite reducir el espesor de la capa de catalizador depositado, y/o la superficie total de pared de microcanal necesaria.

4.3.2.6 Pt/Ce P: la función del soporte en la actividad catalítica.

El catalizador más eficiente entre los investigados es el Pt/Ce P. El óxido de cerio usado como soporte tiene propiedades redox, por lo tanto no se puede considerar un soporte inerte. Para determinar la actividad del propio soporte se ha realizado un ensayo con el óxido de cerio que ha usado en la preparación del catalizador Pt/Ce P, en las mismas condiciones de reacción que las usadas con los catalizadores. Los resultados se muestran en Figura 62. Al contrario de lo observado con el catalizador Pt/Ce P, en los ensayos sobre el soporte se observa una ligera desactivación. Inicialmente se consigue conversión total de etanol, mientras que la de agua no llega al 5%. Los productos mayoritarios son hidrógeno, metano y CO₂ con rendimientos iniciales de 24, 36 y 30 % respectivamente. También se obtienen cantidades significativas de CO (un 10% inicial). Al igual que se ha observado en el Pt/Ce P, la suma de rendimientos de CO y CO₂ es aproximadamente igual al rendimiento de metano, lo cual indica que la vía reactiva es la misma sobre el soporte y sobre el catalizador.

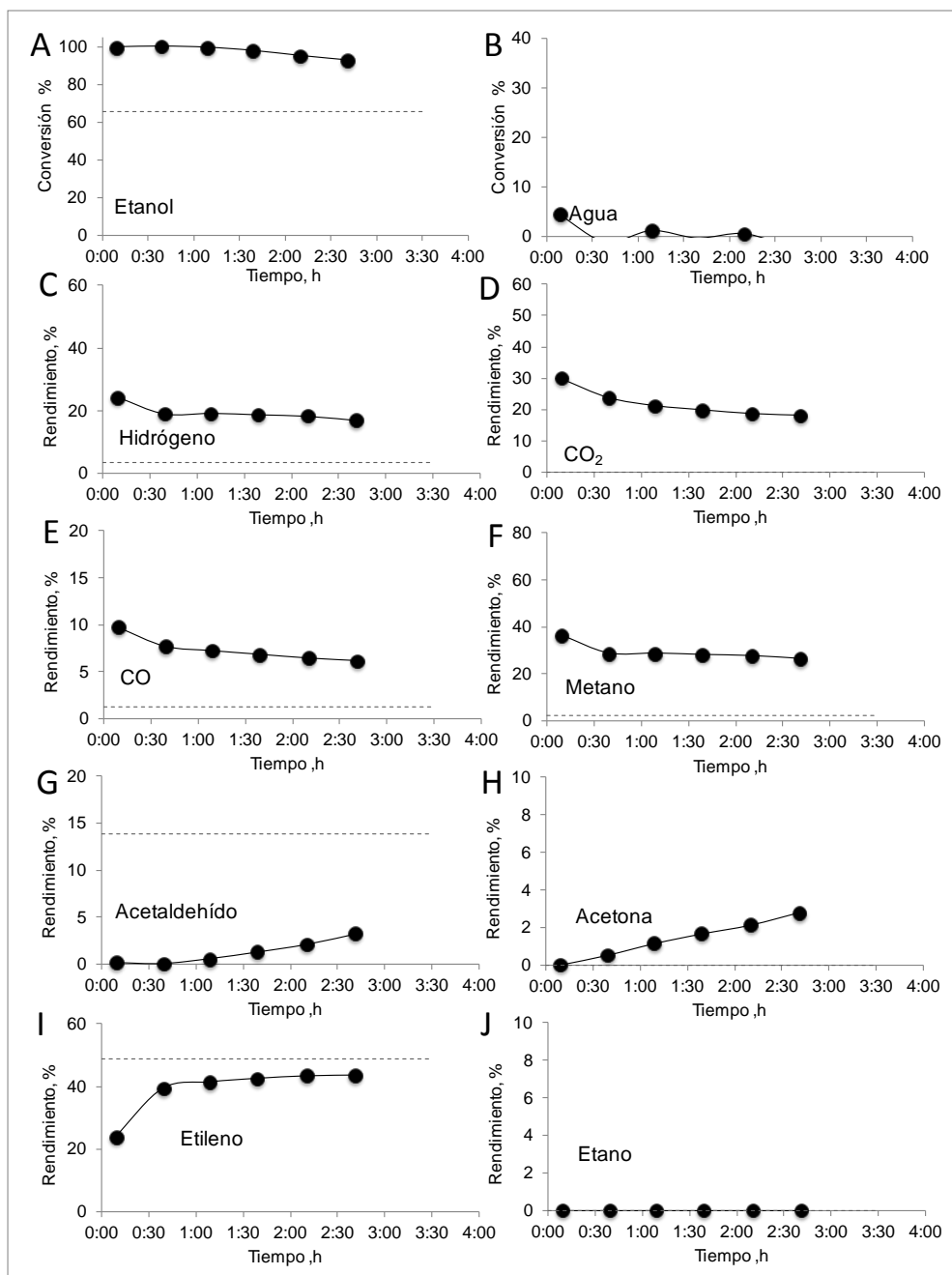


Figura 62. RE sobre CeO₂ a 700° C. Conversión de etanol (A) y agua (B) y rendimiento a los principales productos (C-J) en función del tiempo en reacción. Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar EtOH:H₂O:He = 2,2:13,6:84,2. Razón molar agua:etanol = 6. W/F = 0,36 g cat·h/g etanol. Las líneas discontinuas indican los valores obtenidos sin catalizador (reacción homogénea).

Durante el ensayo con el CeO_2 se detectan cantidades significativas de etileno (20 % inicialmente), si bien su rendimiento es inferior al producido en la reacción homogénea. Esto significa que el soporte por si mismo inhibe la formación de etileno. Con el paso del tiempo, el rendimiento a este producto aumenta y se sitúa en valores similares a los obtenidos en fase homogénea.

Para determinar el papel que desempeñan tanto el metal (Pt) como el soporte (CeO_2) se comparan en la Figura 63 los resultados obtenidos con el catalizador Pt/Ce P, con los obtenidos con el soporte y en fase homogénea.

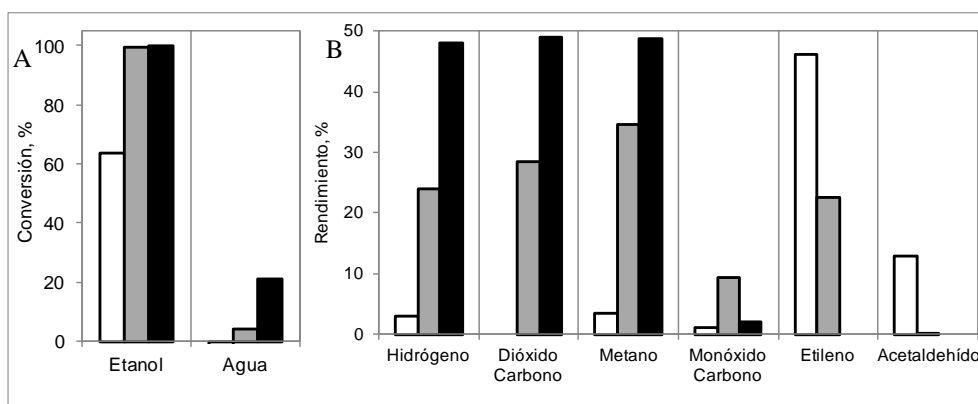


Figura 63. Efecto del metal y del soporte en el RE a 700° C tras 10 minutos en reacciones sobre catalizador Pt/Ce P. Conversiones de etanol y agua (A) y en los rendimientos a los principales productos (B). Condiciones de reacción: 0,28 mol/h de alimentación. Composición molar $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{He} = 2,2:13,4:84,4$. $W/F=0,36 \text{ g cat}\cdot\text{h/getanol}$. □ Sin catalizador ■ Soporte ■ Catalizador

El soporte cataliza la conversión de etanol, pasando de un 60 % en fase homogénea a un 100 % en presencia del catalizador, y aumenta la formación de hidrógeno, metano, CO y CO_2 . Teniendo en cuenta el esquema reactivo simplificado para el Pt/Ce P presentado en el apartado 4.3.2.3.4, se puede concluir que el óxido de cerio favorece la deshidrogenación de etanol a acetaldehído (R3) y su posterior descomposición en metano y CO (R14). Al igual que ocurría con el Pt/Ce P,

la suma de rendimientos de CO y CO₂ es igual al rendimiento a metano, con una razón CO₂/CO de 3,1, lo que implica un cierto grado de WGS (R25). Para el Pt/CeP es de 24,6 el octuple. Esto implica que el desplazamiento de gas de agua (R25) esta favorecido principalmente por el metal.

El óxido de cerio disminuye la formación de etileno, pero no es suficiente para eliminar por completo este producto. Esto explicaría la desactivación observada, ya que el etileno es un precursor de coque, principal causa de desactivación del catalizador. La incorporación de platino (1,2 % en peso) elimina por completo el etileno, probablemente porque la reacción de deshidratación (R6) compite con otras reacciones más rápidas, aunque como se comentó en el 4.3.2.5.3, no es descartable que el platino pueda favorecer la gasificación de los precursores de coque depositados sobre la superficie del catalizador, reacción inversa a (R28), ya que es un metal muy activo para la hidrogenación. La ausencia de etileno entre los productos de reacción en presencia del catalizador permite entender que el Pt/Ce P tenga un comportamiento más estable en el tiempo que el soporte. Noronha y col. también observaron una disminución en la selectividad de etileno con un catalizador Pt/CeO₂ respecto a la obtenida únicamente con óxido de cerio en el RE a 500° C [238].

La presencia del catalizador Pt/Ce P incrementa los rendimientos de metano (49 %), hidrógeno (48 %) y CO₂ (49 %) respecto a los obtenidos con el soporte únicamente. Esto nos permite concluir que la incorporación de platino favorece las reacciones ya observadas sobre el soporte. Las vías reactivas preferentes en presencia de este catalizador a 700°C se han mostrado en la Figura 58.

4.3.2.7 Esquema reactivo global

En apartados anteriores se ha analizado el esquema reactivo para cada uno de los catalizadores y se observa que alguna reacción es común en todos los catalizadores. Otras, sin embargo sólo se observan en alguno de ellos. La Figura 64 resume el esquema reactivo durante el reformado de etanol.

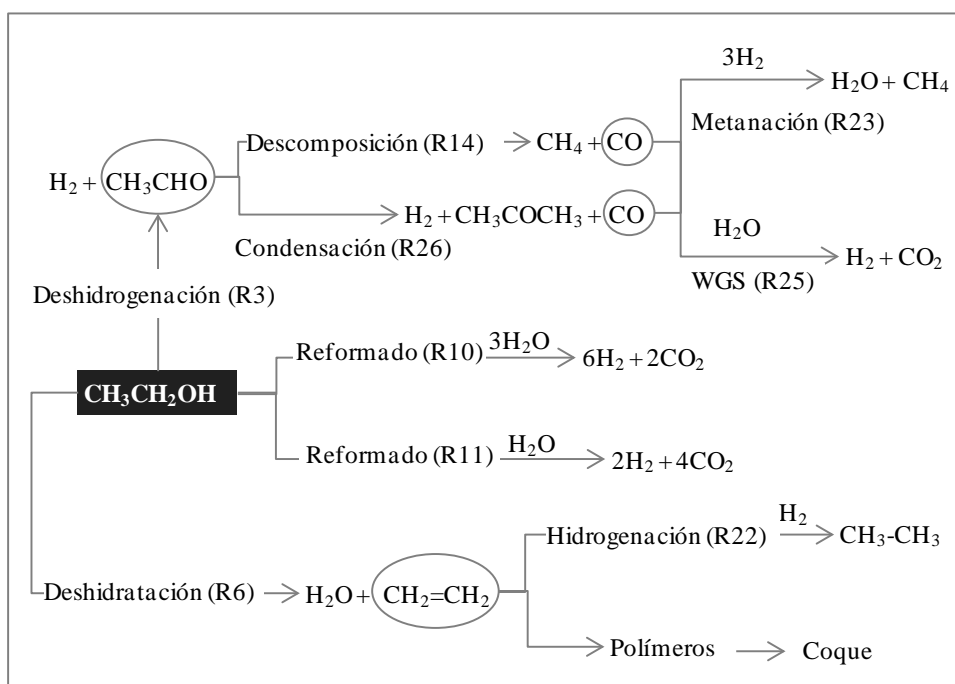


Figura 64. Esquema reactivo global en el RE de etanol

El etanol puede sufrir tres tipos de reacciones primarias: reformado (R10) y (R11), deshidrogenación (R3) o deshidratación (R6). Algunos de los productos primarios sufren reacciones consecutivas. Así, el acetaldehído puede descomponerse en metano y CO (R14) o condensarse para dar acetona (R26), reacción solo observada sobre Pt/CeZr y NiLa/Al. Por su

parte, el etileno puede polimerizar y dar lugar a coque, causante de la desactivación de los catalizadores, o hidrogenarse a etano, reacción sólo observada en los catalizadores de platino. La proporción entre metano y CO en los productos de reacción está determinada por dos reacciones: metanación (R23), má favorecida en el catalizador Rh/SmCe o WGS (R25).

Con los catalizadores estables en el tiempo no se detectan ni acetaldehído, ni acetona, ni etileno entre los productos de reacción. Esto significa que favorecen la descomposición del acetaldehído en metano y CO (R14), frente a su condensación a acetona (R26). Así mismo, transforman el etileno en otro producto menos dañino que el coque, como el etano, o simplemente evitan su formación por competencia con otras reacciones más rápidas.

4.3.2.8 Ensayos termogravimétricos

Se ha realizado un análisis termogravimétrico a todas las muestras de catalizadores tras su ensayo en la reacción de RE a 700° C. Los resultados se comparan con los termogramas de las correspondientes muestras frescas (Figura 65).

Todas las muestras se usaron en reacción a 700° C y en iguales condiciones de alimentación un tiempo similar (Tabla 11), sin ningún tipo de tratamiento posterior.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo en reacción</i>
Rh/SmCe	3h 50 min
Pt/Ce P	3h 30 m in
CeO ₂	2h 40 min
Ni/LaAl	3h 50 min

Tabla 11. Tiempo en reacción de los catalizadores ensayados en el RE a 700° C.

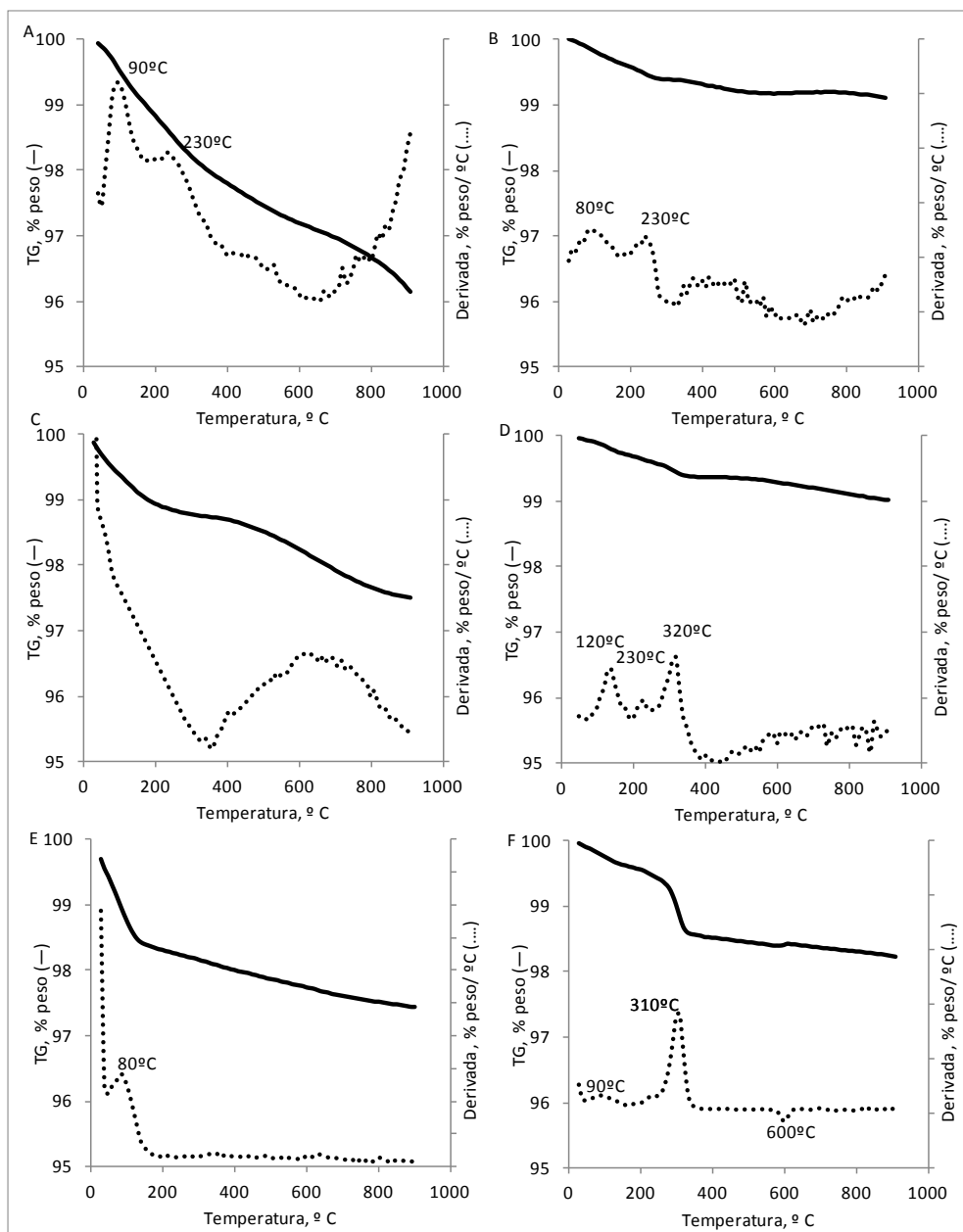


Figura 65. Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores usados en RE a 700°C. Rh/SmCe: muestra fresca(A) y calizador usado (B); Pt/Ce P: muestra fresca (C) y catalizador usado (D); CeO₂: muestra fresca (E) y catalizador usado (F); NiLa/Al: muestra fresca (G) y catalizador usado (H). . Continúa en la página siguiente

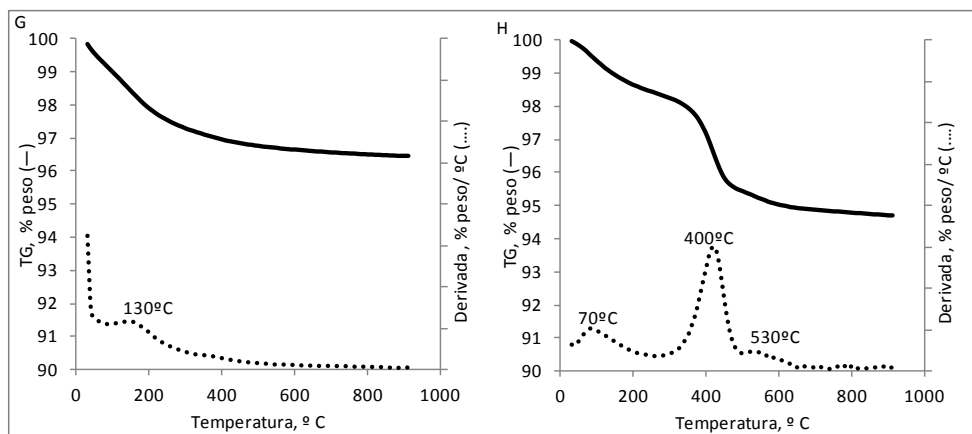


Figura 65. Perfil termogravimétrico de la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores usados en RE a 700°C. Rh/SmCe: muestra fresca(A) y calizador usado (B:); Pt/Ce P: muestra fresca (C) y catalizador usado (D); CeO₂: muestra fresca (D) y catalizador usado (F); NiLa/Al: muestra fresca (G) y catalizador usado (H). Condiciones análisis: Temperatura: Ambiente – 950 °C; Velocidad calentamiento: 20° C/min; Flujo: 90 ml/min de 21 % O₂ en helio.

Los resultados obtenidos en los termogramas se resumen en Tabla 12

Catalizador	T_R , °C	Tiempo en reacción, min	Temperatura pico derivada, °C			% carbones
NiLa/Al	700	230	70	400	530	2,96
Rh/SmCe	700	233	80		230	0,21
Pt/Ce P	700	210	120	230	320	0,35
CeO ₂	700	161	90	310	600	0,88

Tabla 12. Resumen resultados ensayos termogravimétricos realizados a los catalizadores usados en el RE de etanol a 700 °C.

En todos los termogramas aparece un máximo a una temperatura próxima cercana a 100° C, atribuible a pérdidas de humedad del catalizador.

El termograma de la muestra usada de NiLa/Al (Figura 65), presenta un máximo muy marcado en la curva derivada a 400° C, temperatura bastante más elevada que las observadas en los demás catalizadores, y un pico menos importante a 530°C. Este comportamiento es muy común en catalizadores de níquel, ya que este metal forma fácilmente carburo de níquel, lo que lo convierte en el catalizador ideal para la síntesis de

nanotubos y fibras de carbono [60]. La cantidad de depósitos carbonosos (2,96 % en masa) es un orden de magnitud superior a los observados sobre Pt/Ce P y Rh/SmCe para un tiempo de reacción similar, lo que explicaría su muy rápida desactivación.

En el termograma del catalizador Rh/SmCe, apenas se detecta la presencia de depósitos carbonosos (0,21 %), lo que explicaría la estabilidad observada durante los ensayos a 700° C. Únicamente aparece un máximo en la derivada a 230° C. Puesto que la temperatura es relativamente baja, podríamos pensar en un carbón muy poco grafítico, y por tanto, fácil de eliminar mediante un tratamiento de oxidación a temperaturas moderadas.

Sobre el catalizador Pt/Ce P se ha depositado un total de 0,35 % de en masa de carbón, cantidad relativamente baja, lo que explicaría la estabilidad observada en este catalizador. Si comparamos este termograma con el realizado a la muestra de Pt/Ce P usada en la oxidación parcial de etanol observamos que los máximos en la curva derivada coinciden exactamente. Esto implica que el tipo de carbones formados en el Pt/Ce P durante la oxidación parcial y el reformado con vapor de etanol son de la misma naturaleza.

La curva derivada presenta tres máximos, aunque muy poco marcados. El primero aparece a 120° C y, aunque podría atribuirse a pérdidas de humedad, aparece en todos los análisis termogravimétricos realizados al catalizador Pt/Ce P usado, tanto en oxidación parcial de etanol, como en reformado de etanol a 450° C (Figura 51). Esto implica que sobre este catalizador se forma un tipo de carbones muy poco grafíticos, dado la baja temperatura a la que se eliminan. Existe otro máximo menos importante a 230° C, temperatura a la que el catalizador Rh/SmCe también presenta un

máximo. Esto indica que parte de los carbones depositados es del mismo tipo en ambos catalizadores. Se trata de carbones poco grafiticos, ya que se eliminan a temperaturas bajas. Por último se observa otro máximo a 320° C, lo que indica que existe además otro tipo de carbón más grafitico sobre este catalizador, no observado sobre el de Rh/SmCe.

Por último, en el termograma del óxido de cerio se observa un máximo muy marcado en la derivada a 310° C. El contenido total de carbono es de 0,88 %, no muy elevado pero suficiente para provocar la desactivación.

Comparando los termogramas del Pt/Ce P y CeO₂ ambos presentan un pico a una temperatura muy similar 310-320° C, lo que nos induce a pensar que este tipo de carbones se encuentran depositados sobre el soporte de óxido de cerio en el Pt/Ce P. Puesto que el pico a 230° C sólo aparece en el termograma del Pt/Ce P se puede atribuir a depósitos de carbono sobre el metal. El tamaño relativo de ambos picos indica que la cantidad de carbono sobre el soporte es muy superior al depositado sobre el metal, lo cual tiene sentido puesto que el catalizador únicamente tiene un 1,2 % de platino.

Podemos concluir que sobre el catalizador Pt/Ce P se forman depósitos de carbono tanto sobre el soporte como sobre el metal, pero de tipo diferente, siendo mucho más grafitico el depositado sobre el soporte que el formado sobre el metal, como se puede deducir por la diferencia de temperaturas a las que se eliminan.

Siguiendo el mismo razonamiento podemos deducir que sobre el Rh/SmCe únicamente se forman depósitos de carbono sobre el metal. Esta conclusión se basa en el hecho de que la derivada del termograma del Rh/SmCe únicamente presenta un máximo a 230°C, temperatura que

coincide con la adjudicada a los depósitos de carbón sobre el platino en el Pt/Ce P.

4.4 Productividad del reactor de microcanales.

Como ya se ha ido comentando a lo largo de toda la tesis, el objetivo final es desarrollar un catalizador eficiente y estable para producir hidrógeno a partir de etanol, y que pueda ser utilizado como recubrimiento de las paredes de los microcanales de nuestro microreactor (Figura 4).

Según lo discutido en este capítulo el catalizador más adecuado para usarlo como recubrimiento de los microcanales es el Pt/Ce P, tanto por criterios de rendimiento a hidrógeno como por mayor estabilidad.

Los estudios de estabilidad han demostrado que el catalizador no se desactiva en al menos 3 horas, si bien será necesario realizar estudios de estabilidad a largo plazo. Ha quedado demostrado que, en caso de observarse desactivación, ésta se debe a la formación de depósitos de coque y que es posible eliminarlos, (y por tanto recuperar la actividad del catalizador,) con un tratamiento de oxidación a 450° C.

En las condiciones óptimas de operación ($T_R = 700^\circ \text{C}$ y razón molar agua:etanol = 6), es suficiente emplear un tiempo de residencia de $W/F=0,07 \text{ g cat}\cdot\text{h/ g etanol}$ para que el catalizador Pt/Ce P alcance la conversión total de etanol, lo que excluye la necesidad de reciclo del reactivo, con un rendimiento del 42 %, equivalente a 2,5 mol H_2 / mol etanol y un contenido en CO a la salida de unas 900 ppmv.

A partir de estos datos se puede hacer una primera estimación de la productividad de hidrógeno de cada módulo de microcanales.

Para los cálculos se va a utilizar datos de la tesis doctoral de F. J. Echave [18], que ha optimizado un método para impregnar las paredes de los microcanales con varios catalizadores de reformado de metanol. El método de impregnación es muy complejo y la carga óptima de catalizador por unidad de superficie depende de variables como el espesor de la película de depositada, su viscosidad, la adherencia, etc; cuya optimización se está investigando actualmente. Los resultados hasta la fecha apuntan a un recubrimiento de 4 mg de catalizador/cm² como una primera aproximación razonable.

El microreactor descrito en el apartado 1.4.1.1, consta de 100 canales de 0,7 x 0,7 x 20 mm cada uno. La superficie del microcanal es la suma de las superficies laterales del prisma que forma, y la superficie total del reactor será el resultado de multiplicar el área de un microcanal por el número total de canales (100). Esto resulta en 56 cm² por módulo

$$\text{Superficie microreactor} = 100 \times 0,56 \text{ cm}^2 = 56 \text{ cm}^2$$

Para un recubrimiento de 4 mg de catalizador por cm² de superficie de reactor, la cantidad masa total de catalizador Pt/Ce P, calculada multiplicando la carga de catalizador por la superficie total de microreactor, es de 224 mg de Pt/Ce P por módulo

Conociendo la masa y el tiempo de residencia, se puede calcular el flujo molar de etanol alimentable, 0,07 mol etanol/h.

El flujo de hidrógeno resultante con un rendimiento a hidrógeno del 42 %, 2,5 mol H₂/ mol etanol, y suponiendo que se comporta como un gas ideal es de aproximadamente 4l/h de H₂ (c.n.)

Este valor, estimativo, se usará como hito de referencia para el desarrollo futuro de los recubrimientos, cuya primera etapa debe ser

verificar este dato en experimentos con recubrimientos reales (no catalizadores en polvos o granos). Para ello, el procedimiento a seguir, una vez seleccionado el catalizador más adecuado, es la impregnación de monolitos y el estudio de la actividad catalítica, como paso previo a la impregnación de los microreactores. La línea de trabajo actual de nuestro equipo de investigación está centrada en el estudio de monolitos impregnados con el catalizador Pt/Ce P y los resultados son bastante prometedores por lo que pronto se podrá empezar a trabajar con microreactores.

4.5 Conclusiones del estudio del reformado con vapor de etanol.

La investigación sobre la reacción de reformado con vapor de etanol en este capítulo nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

- El esquema reactivo global del reformado con vapor de etanol es muy complejo y comprende una serie de reacciones consecutivas (Figura 64). La presencia de catalizador favorece unas reacciones frente a las demás, en función de la naturaleza del mismo.
- El etanol puede sufrir tres tipos de reacciones primarias: reformado a hidrógeno y CO₂ (R10) o CO (R11), deshidrogenación a acetaldehído e hidrógeno (R3) o deshidratación a etileno y agua (R6).
- El acetaldehído, producto primario, puede descomponerse en metano y CO (R14) o condensarse para dar acetona (R26), reacción sólo observada en el Pt/CeZr y NiLa/Al. Con los catalizadores que permanecen estables no se detecta formación ni de acetaldehído ni de acetona. Esto significa que los

catalizadores más estables catalizan la descomposición de acetaldehído a metano y CO (R14)

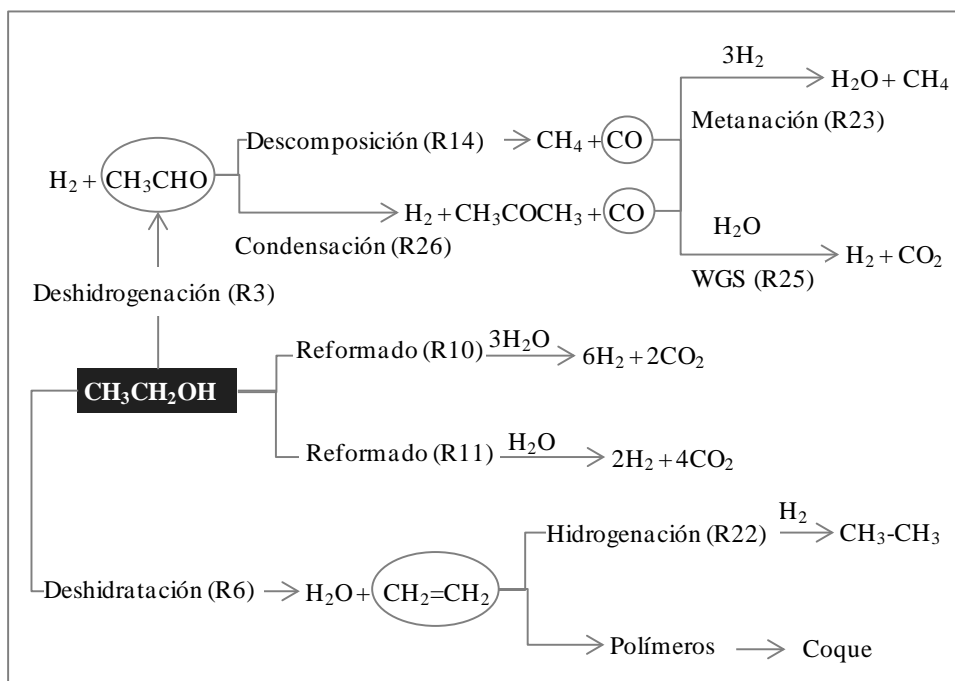


Figura 64. Esquema reactivo global en el RE de etanol

- El etileno puede polimerizar y dar lugar a coque, principal causa de desactivación de los catalizadores.
- En los catalizadores estables, Rh/SmCe y Pt/Ce P no se detecta etileno, probablemente porque estos catalizadores favorecen otras reacciones más rápidas. El Pt/Ce P es capaz de hidrogenar el etileno a etano (R22) a 450° C, lo que explicaría su estabilidad frente a otros catalizadores ensayados en las mismas condiciones.
- La proporción final entre metano y CO en los productos de reacción está determinada por dos reacciones: metanación (R23) más favorecida en el catalizador Rh/SmCe o WGS (R25), favorecida en el Pt/Ce P.

- Las variables que tienen mayor influencia en la estabilidad del catalizador y el rendimiento a hidrógeno son la temperatura de reacción y la razón molar agua:etanol
- Se han optimizado ambas variables en función de ambos criterios (estabilidad y rendimiento a hidrógeno), 700° C de temperatura y razón molar agua:etanol = 6.
- En estas condiciones optimizadas, únicamente se han encontrado dos catalizadores que hayan mostrado un comportamiento estable: Pt/Ce P y Rh/SmCe. La formación de residuos carbonosos en estos catalizadores es muy baja, lo que explica la estabilidad observada. El Pt/Ce P obtiene un mayor rendimiento a hidrógeno que el Rh/SmCe para el mismo tiempo de residencia.
- El tipo de depósito de coque depende de la naturaleza del metal y del soporte. Sobre el Pt/Ce P se producen depósitos de coque sobre el soporte y sobre el metal, siendo más grafiticos los formados sobre el soporte. En el catalizador de rodio, en cambio, sólo se observan depósitos sobre el metal.
- Se ha seleccionado al Pt/Ce P, catalizador con un 1,2 % de platino soportado sobre óxido de cerio, como catalizador más idóneo para el recubrimiento de las paredes de los microcanales. Esta elección se ha basado en dos criterios: por un lado, es el catalizador con el que se ha obtenido el mayor rendimiento a hidrógeno y, por otra parte, es el más estable en condiciones de operación diferentes de las “óptimas”, a menor temperatura y con menor concentración de agua. Esto permitirá flexibilizar las condiciones de proceso en caso de que sea necesario.
- Con el Pt/Ce P, se obtienen hidrógeno, CO₂ y metano como principales productos de reacción, en condiciones óptimas de operación. La

formación de CO es muy baja, (900 ppm) lo que supone una ventaja para la utilización de la corriente de gas en celdas PEM.

- Esta distribución de productos sugiere un esquema reactivo simplificado de tres reacciones consecutivas. Inicialmente el etanol sufre deshidrogenación dando lugar a acetaldehído e hidrógeno (R3). A continuación, el acetaldehído se descompone en metano y CO (R14). Por último el CO se transforma en CO₂ mediante desplazamiento de gas de agua (R25), generando más hidrógeno.

- El soporte del Pt/Ce P, óxido de cerio, cataliza las mismas reacciones que el catalizador pero no es suficiente para alcanzar los rendimientos de hidrógeno y la estabilidad que se logran con el Pt/Ce P. La presencia del platino permite eliminar completamente el etileno, favoreciendo otras reacciones más rápidas, como la deshidrogenación de etanol (R3), que compiten con la deshidratación (R6) dando lugar a un catalizador más estable, que obtiene un mayor rendimiento a hidrógeno que el soporte.

- Con el Pt/Ce P el único efecto que tiene un aumento del tiempo de residencia sobre la distribución de los productos es el desplazamiento de la reacción de gas de agua (R25) a la formación de hidrógeno y CO₂. No obstante, para un tiempo de residencia de 0,07 g cat·h/g etanol (el menor estudiado) se obtiene un rendimiento a hidrógeno del 42 % molar (2,5 mol H₂/mol etanol). El máximo rendimiento a hidrógeno obtenido es del 48 % molar (2,9 H₂/mol etanol) para un W/F = 0,36 g cat·h/g etanol.

- La estabilidad del catalizador es un criterio imprescindible para seleccionar un catalizador para recubrir las paredes de los microcanales. No obstante, su desactivación es un problema superable. Se ha demostrado que la única causa de la desactivación es la formación de coque sobre el

catalizador, y que se puede eliminar mediante un tratamiento de oxidación a temperaturas moderadas (450° C).

- El flujo de hidrógeno que se podría obtener recubriendo las paredes del microreactor diseñado dentro del proyecto MAT2006-12386-C05-03, con el catalizador Pt/Ce P operado a 700° C, con una razón molar agua:etanol = 6 y un tiempo de residencia de 0,07 g cat·h/g etanol es de aproximadamente 4 l/h H₂ (c.n.). Este dato podrá usarse como punto de partida para el desarrollo y estudios de viabilidad de esta tecnología en aplicaciones móviles de celdas de combustible.

Capítulo 5
Conclusiones

5 Conclusiones

Esta tesis doctoral se enmarca dentro del proyecto del Plan Nacional de I+D+i MAT2006-12386-C05-03 cuyo objetivo era la construcción de reactores de microcanales para la producción de hidrógeno a partir de alcoholes. En este contexto, el objetivo principal del trabajo recogido en esta tesis ha sido seleccionar y optimizar catalizadores para la obtención de hidrógeno a partir de etanol, que pudieran utilizarse como recubrimiento de microcanales en estos reactores. El criterio principal de selección es la estabilidad de la actividad catalítica, ya que no es posible sustituir el catalizador de los microcanales.

Se han investigado dos alternativas: oxidación parcial y reformado con vapor de etanol y se han llegado a las siguientes conclusiones:

- Los esquemas reactivos de la oxidación parcial y del reformado con vapor de etanol son muy complejos, implican reacciones paralelas y consecutivas. Sin embargo, son semejantes en ambas reacciones.
- El etanol, sin necesidad de otro reactivo, puede sufrir dos tipos de reacciones primarias: deshidrogenación a acetaldehído e hidrógeno (R3) o deshidratación a etileno y agua (R6).
- La presencia de un segundo reactivo agrega más complejidad. En la oxidación parcial, la presencia de oxígeno favorece además la reacción de oxidación total (R7). En el reformado, el agua fomenta las reacciones de reformado a hidrógeno y CO_2 (R10) o CO (R11).
- Los productos primarios pueden sufrir a su vez otras reacciones consecutivas. Así, el acetaldehído, puede descomponerse en metano y CO (R14) o condensarse para dar acetona (R26).

- El etileno puede polimerizar y dar lugar a coque, una de las causas de desactivación de los catalizadores o hidrogenarse a etano (esta reacción solo se ha observado en el RE y a 450°C con los catalizadores de platino).
- La proporción entre agua, hidrógeno, CO y CO₂ está condicionada por el equilibrio de gas de agua (R25). En el reformado además, se produce metanación de CO (R23), pero únicamente en los catalizadores de rodio.
- Cada catalizador favorece un determinado tipo de reacciones frente a las demás, lo que determina la diferente distribución de productos observada. Los productos obtenidos son básicamente los mismos en las reacciones de oxidación parcial y reformado: acetaldehído, hidrógeno, CO₂, agua, etileno, CO, CH₄ y acetona. El etano sólo se obtiene en la reacción de RE.

5.1 Estudio de la oxidación parcial de etanol

- En las condiciones estudiadas, la formación de hidrógeno no se puede atribuir a la reacción de oxidación parcial de etanol (R1).
- Otra conclusión importante, hasta el momento no reportada en bibliografía, es que mientras existe oxígeno en el sistema reactivo el hidrógeno formado reacciona con el oxígeno produciendo agua (R20). Por este motivo en la OPE no se puede detectar hidrógeno hasta que no se consigue una conversión total del oxígeno alimentado.
- Si las vías de formación de hidrógeno son las mismas en las reacciones de reformado y oxidación parcial de etanol; en la OPE la presencia de oxígeno sin reaccionar en el sistema impide la obtención de hidrógeno.

- Los catalizadores más eficientes para la OPE están basados en platino: Pt/Ce P y Pt/CeZr. En ambos catalizadores la condición necesaria para obtener hidrógeno es agotar el oxígeno alimentado.
- A mayor tiempo de residencia, menor es la temperatura necesaria para agotar el oxígeno alimentado, y por tanto, menor es la temperatura a la que se puede obtener hidrógeno
- El mayor rendimiento a hidrógeno obtenido en OPE en este estudio es de 1,1 mol H₂/mol etanol, con el catalizador Pt/Ce P a 600° C y un tiempo de residencia de 0,5 g cat·h/g etanol.
- Los catalizadores de platino sufren desactivación, tanto más rápida cuanto mayor es la temperatura de reacción y menor el tiempo de residencia. Las vías reactivas más perjudicadas, deshidrogenación de etanol (R3) y reacciones secundarias de condensación (R26) y descomposición de acetaldehído (R14), son las responsables de la formación de hidrógeno y por tanto su rendimiento disminuye con el tiempo.
- La pérdida de actividad de los catalizadores de platino se debe a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, y a la oxidación parcial del platino metálico, Pt^{+δ}.
- Se puede recuperar la actividad de los catalizadores a los niveles iniciales mediante un tratamiento de reactivación, que consiste en una oxidación a temperatura moderada (450° C) para eliminar los depósitos de coque, seguido de un tratamiento de reducción a 500° C, para devolver al platino a su estado metálico original.
- Se ha descartado la oxidación parcial para la obtención de hidrógeno a partir de etanol por criterios de estabilidad de los catalizadores. A pesar de

haber encontrado un método que permite recuperar la actividad de los catalizadores desactivados, no es viable realizar este tratamiento (cuya duración es de 2,5 h.), cada 2-3 horas, tiempo medio que tardan los catalizadores en desactivarse.

5.2 Reformado de etanol.

- Se ha tratado de optimizar las condiciones de reacción buscando la estabilidad de los catalizadores y un rendimiento aceptable a hidrógeno.
- Las variables que más influyen en la estabilidad del catalizador y en el rendimiento a hidrógeno son la temperatura de reacción y la concentración de agua en la alimentación. Se ha encontrado que las condiciones “óptimas” de trabajo son 700° C y una razón molar agua:etanol de 6.
- En estas condiciones optimizadas, únicamente se han encontrado dos catalizadores estables: Pt/Ce P y Rh/SmCe.
- Se ha seleccionado el Pt/Ce P como catalizador adecuado para el recubrimiento de los microcanales porque permite obtener un mayor rendimiento a hidrógeno que el Rh/SmCe, a igualdad de condiciones de reacción y es más estable que el Rh/SmCe en los ensayos realizados a menor temperatura y con menor concentración de agua. Esto nos permitirá flexibilizar las condiciones de proceso en caso de que sea necesario
- En condiciones óptimas de operación, con el Pt/Ce P, con un 1,2% de platino soportado sobre óxido de cerio, se obtienen hidrógeno, CO₂ y metano como principales productos de reacción.

- Un aumento del tiempo de residencia favorece un mayor rendimiento a hidrógeno. El mayor rendimiento a hidrógeno obtenido con este catalizador ha sido 2,9 mol H₂/mol etanol muy superior al máximo rendimiento obtenido en OPE.
- En las condiciones óptimas de reacción no se ha observado desactivación del catalizador en el intervalo de tiempos de residencia investigados.
- La única causa de desactivación observada en catalizadores de reformado es la formación de depósitos de coque sobre la superficie del catalizador. Este proceso es reversible y se puede recuperar la actividad del catalizador mediante un simple tratamiento de oxidación a temperaturas moderadas. Como en el RE no se usa oxígeno como reactivo, el estado metálico del platino no se ve afectado, al contrario de lo observado en OPE.
- Se ha estimado que recubriendo el microreactor diseñado dentro del proyecto MAT2006-12386-C05-03, con el catalizador Pt/Ce P y trabajando con la mínima carga de catalizador y en condiciones óptimas de reacción, se podría obtener aproximadamente 4 l/h H₂.

Capítulo 6
Abreviaturas

6 Abreviaturas

[EtOH] Concentración molar de etanol

[H₂O] Concentración molar de agua.

[O₂] Concentración molar de oxígeno

AFC Pila con electrolito alcalino

BET Método De Brunauer, Emmett, Teller utilizado para la determinación del área superficial del catalizador.

cat. Catalizador

c.n. Condiciones normales de presión y temperatura

col. Colaboradores

DMFC Pila con metanol como electrolito

EtOH Etanol

MCFC Pila con carbonatos fundidos como electrolito

mol. Molar

NiLa/Al Catalizador de níquel y lantano soportado sobre alúmina (ver síntesis en página 122)

ODH Deshidrogenación oxidativa.

OPE Oxidación parcial de etanol.

OSC Capacidad de almacenamiento de oxígeno

PAFC Pila con ácido fosfórico como electrolito

PCI Poder calorífico inferior

Pd/SmCe..Catalizador de paladio soportado en óxido de samario y cerio
(ver síntesis en página 45)

PEM Pila con electrolito polimérico

ppm.Partes por millón

Pt/Ce P.....Catalizador de platino soportado en óxido de cerio (ver síntesis
en página 46)

Pt/CeZrCatalizador de platino soportado en óxido de cerio zirconio (ver
síntesis en página 45)

PtCe CCatalizador de platino y óxido de cerio preparado por co-
combustión (ver síntesis en página 46)

RE Reformado con vapor de etanol

Rh/SmCe..Catalizador de rodio soportado en óxido de samario y cerio (ver
síntesis en página 121)

ROE Reformado oxidativo de etanol.

SEM Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron
Microscope en inglés)

SOFC Pila con óxidos sólidos como electrolitos.

TCD.....Detector de conductividad térmica

T_R Temperatura de reacción

W/F Tiempo de residencia

WGS.....Reacción de desplazamiento de gas de agua (water gas shift, en
inglés) (R25)

Capítulo 7

Bibliografía

7 Bibliografía

1. R.H.Perry, D.W Green, J.O. Maloney. Perry: Manual del ingeniero químico. Tomo I. (1992) McGraw Hill. Sexta edición
2. <http://www.ariema.com>
3. T. Rostrup-Nielsen; "Manufacture of hydrogen"; *Catalysis Today* 106 (2005) 293-296.
4. J.N. Armor; "Catalysis and the hydrogen economy"; *Catalysis Letters* 101 (2005) 131-135.
5. S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroglu; "Towards a Hydrogen Economy" *Electricity Journal* 18 (6) (2005) 62-76.
6. J.R. Rostrup-Nielsen; "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells"; *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 283-288.
7. L. F. Brown; "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles"; *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 381-397.
8. J. I Linares, B.Y. Moratilla; "El hidrógeno como vector energético (I/II)"; *Anales de mecánica y electricidad* 84(2) (2007) 9-17.
9. W. Cai, F. Wang, A. Veen, C. Descorme, Y. Schuurman, W. Shen, C. Mirodatos; "Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1152-1159
10. P. Reuse, A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke, K. Schubert; "Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor"; *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 133-141
11. S. Tadeipalli, D. Qian, A. Lawal; "Comparison of performance of microreactor and semi-batch reactor for catalytic hydrogenation of o-nitroanisole"; *Catalysis Today* 125 (2007) 64-73

12. J.Y. Won, H.K. Jun, M.K. Jeon, S.I. Woo; “Performance of microchannel reactor combined with combustor for methanol steam reforming”; *Catalysis Today* 111 (2006) 158–163.
13. G.W. Chen, S.L. Li, Q. Yuan; “Pd-Zn/Cu-Zn-Al catalysts prepared for methanol oxidation reforming in microchannel reactors”; *Catalysis Today* 120 (2007) 63–70.
14. G.G. Park, D.J. Seo, S.H. Park, Y.G. Yoon, C.S. Kim, W.L. Toon; “Development of microchannel methanol steam reformer”; *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 87–92.
15. Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Lowe; “Ethanol steam reforming in a microchannel reactor”; *Process Safety and Environmental Protection* 85 (2007) 413–418.
16. A. Casanovas, M. Saint-Cerons, F. Griffon, J. Llorca; “Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor”; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1827–1833.
17. N.R. Peela, A. Mubayi, D. Kunzru; “Steam reforming of ethanol over Rh/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor”; *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 578–587.
18. F.J. Echave; “Reactores catalíticos de microcanales para el reformado de alcoholes”. (*Tesis Doctoral*) Facultad de Química. Donostia-San Sebastian (UPV-EHU) Julio 2011
19. V. Subramani, C. Song; “Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming”; *Catalysis* 20 (2007) 65-106
20. L.V. Mattos, F.B. Noronha; “Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism”; *Journal of Catalysis* 233 (2005) 453-463.
21. L.V. Mattos, F.B. Noronha; “Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts”; *Journal of Power Sources* 145 (2005) 10-15.
22. L.V. Mattos, F.B. Noronha; “The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol”; *Journal of Power Sources* 152 (2005) 50-59.

-
23. A.M. Silva, L.O.O. Costa, A.P.M.G. Barandas, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha; "Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts"; *Catalysis Today* 133-135 (2008) 755-761
 24. A.M. Silva, A.P.M.G. Barandas, L.O.O. Costa, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha; "Partial oxidation of ethanol on Ru/Y₂O₃ and Pd/Y₂O₃ catalysts for hydrogen production"; *Catalysis Today* 129 (2007) 297-304.
 25. L.O.O. Costa, A.M. Silva, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha. "Partial oxidation of ethanol over Pd/CeO₂ and Pd/Y₂O₃ catalysts"; *Catalysis Today* 138 (2008) 147-151
 26. L.O.O. Costa, S.M.R. Vasconcelos, A.L. Pinto, A.M. Silva, L.V. Mattos, F.B. Noronha, L.E.P. Borges; "Rh/CeO₂ catalyst preparation and characterization for hydrogen production from ethanol partial oxidation"; *Journal of Material Science* 43 (2008) 440-449.
 27. A.M. Silva, A.M. Duarte de Farias, L.O.O. Costa, Ana P.M.G. Barandas, L.V. Mattos, M.A. Fraga, F.B. Noronha; "Partial oxidation and water–gas shift reaction in an integrated system for hydrogen production from ethanol"; *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 179-186.
 28. S.M. Lima, A.M. Silva, L.O.O. Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha; "Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst"; *Journal of Catalysis* 268 (2009) 268-281.
 29. S.M. Lima, I.O. Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha; "Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst"; *Journal of Catalysis* 257 (2008) 356-368.
 30. W. Wang, Z. Wang, Y. Ding, J. Xi, G. Lu; "Partial oxidation of ethanol to hydrogen over Ni-Fe catalysts"; *Catalysis Letters* 81 (2002) 63-68.
 31. J. L Bi, S.N. Hsu, C.T. Yeh, C.B. Wang; "Low-temperature mild partial oxidation of ethanol over supported platinum catalysts"; *Catalysis Today* 129 (2007) 330-335.
-

32. S.N Hsu, J.L. Bi, W.F. Wang, C.T Yeh, C.B. Wang; “Low-temperature partial oxidation of ethanol over supported platinum catalysts for hydrogen production”; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 693-699.
33. C.E.M. Guarido, D.V. Cesar, M.M.V.M. Souza, M. Schmal; “Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst”; *Catalysis Today* 142 (2009) 252-257.
34. C.P. Rodrigues, V. Teixeira, M. Schmal; “Partial oxidation of ethanol over cobalt oxide based cordierite monolith catalyst”; *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 1-9.
35. C.P. Rodrigues, V. Teixeira, M. Schmal; “Partial oxidation of ethanol on Cu/Alumina/cordierite monolith”; *Catalysis Communications* 10 (2009) 1697-1701.
36. C.P.Rodrigues, M. Schmal; “Nickel–alumina washcoating on monoliths for the partial oxidation of ethanol to hydrogen production”; *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 10709-10718.
37. P.Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss; “The Reactions of Ethanol over Au/CeO₂”; *Applied Catalysis A: General* 261 (2004) 171-181.
38. P.Y. Sheng, A. Yee, G.A. Bowmaker, H. Idriss; “H₂ Production from Ethanol over Rh–Pt/CeO₂ Catalysts: The Role of Rh for the Efficient Dissociation of the Carbon–Carbon Bond”; *Journal of Catalysis* 208 (2002) 393-403.
39. H. Idriss; “Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide Catalysts”; *Platinum Metal Review* 48 (2004) 105-115.
40. W. Cai, F. Wang, E. Zhan, A.C. Van Veen, C. Mirodatos, W. Shen; “Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming”; *Journal of Catalysis* 257 (2008) 96-107.
41. F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez; “Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming”; *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 487-491
42. F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio; “Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming”; *Journal of Catalysis* 233 (2005) 464-477.

-
43. C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann; "Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts"; *Catalysis Communications* 3 (2002) 565-571.
44. M. Mavrikakis, M.A. Barteau; "Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces"; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 131 (1998) 135-147.
45. J. Kugai, S. Velu, C. Song; "Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production"; *Catalysis Letters* 101 (2005) 255-264.
46. J. Llorca, P.R. Piscina, J. Sales, N. Homs; "Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts"; *Chemical Communications* (2001) 641-642.
47. J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman; "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications"; *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 65-74.
48. L. Rogatis, T. Montini, M.F. Casula, P. Fornasiero; "Design of Rh@Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂-Al₂O₃ nanocomposite for ethanol steam reforming"; *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 516-520
49. F. Can, A. Valant, N. Bion, F. Epron, D. Duprez. "New Active and Selective Rh-REO_x-Al₂O₃ Catalysts for Ethanol Steam Reforming"; *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 14145-14153
50. H. Song, U. S. Ozkan; "Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility"; *Journal of Catalysis* 261 (2009) 66-74.
51. D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy; "Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol"; *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 323-334.
52. N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat; "Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst"; *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 29-39
53. R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, M. Cruz Sanchez-Sanchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro; "Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts
-

- supported on Al_2O_3 modified with Ce and La”; *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 229-241
54. H.S. Roh, Y. Wang, D.L. King, A. Platon, Y.H. Chin; “Low temperature and H_2 selective catalysts for ethanol steam reforming”; *Catalysis Letters* 108 (2006) 15-19
55. S.M. de Lima, A.M. Silva, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha; “ H_2 production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO_2 , Pt/CeO_2 and Pt/CeZrO_2 catalysts”; *Catalysis Today* 138 (2008) 162–168
56. J. Xu, X. Zhang, R. Zenobi, J. Yoshinobu, Z. Xu, J.T. Yates Jr; “Ethanol decomposition on Ni (111): observation of ethoxy formation by IRAS and other methods” *Surface Science* 256 (1991) 288-300
57. S.M. Gates, J.N. Russel Jr., J.T. Yates Jr; “Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni (111)”; *Surface Science* 171 (1986) 111-134.
58. A.J. Akande, R.O. Akande, A.K. Dalai. “Synthesis, characterization and performance evaluation of $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production”; *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 159-175.
59. J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo; “Bio-ethanol steam reforming on $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalyst”; *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 61-68.
60. A.L. Alberton, M.M.V.M. Souza, M. Schmal; “Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalysts”; *Catalysis Today* 123 (2007) 257–264.
61. A. Denis, W. Grzegorzczuk, W. Gac, A. Machocki; “Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications”; *Catalysis Today* 137 (2008) 453–459.
62. S. Song, A.J. Akande, R.O. Idem, N. Mahinpey; “Inter-relationship between preparation methods, nickel loading, characteristics and performance in the reforming of crude ethanol over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalysts: A neural network approach”; *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 20 (2007) 261–271.

-
63. A. Aboudheir, A. Akande, R. Idem, A. Dalai; "Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst"; *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 752 – 761
64. H.V. Fajardo, E. Longo, D.Z. Mezalira, G.B. Nuernberg, G.I. Almerindo, A. Collasiol, L.F. D. Probst, I.T. S. Garcia, N.L.V. Carreño; "Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production"; *Environmental Chemistry Letters* 8 (2010) 79-85
65. F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez; "Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts"; *Catalysis Communications* 3 (2002) 263–267
66. H. Vieira Fajardo, L.F. Dias Probst; "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts"; *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 134–141.
67. C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang, T. Peng Ang, A. Borgna, J. Lin, L. Hong, L. Chen; "Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism"; *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 145– 154.
68. C.K.S. Choong, L. Huang, Z. Zhong, J. Lin, L. Hong, L. Chen; "Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity"; *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 155– 162.
69. A.J. Vizcaíno, P. Arena, G. Baronetti, A. Carrero, J.A. Calles, M.A. Laborde, N. Amadeo; "Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition"; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3489 – 3492
70. L.J.I. Coleman 1, W. Epling, R.R. Hudgins, E. Croiset; "Ni/Mg–Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol"; *Applied Catalysis A: General* 363 (2009) 52–63.
71. I.P. Hernández, Y. Gochi-Ponce, J.L. Contreras Larios, A.M. Fernández; "Steam reforming of ethanol over nickel-tungsten catalyst"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12098–12104.
-

72. F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro; “H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts”; *Catalysis Communications* 5 (2004) 611-615.
73. F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, S. Bonura, S. Cavallaro; “Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts”; *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 2193-2199.
74. S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri; “Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts”; *Catalysis Communications* 4 (2003) 259–268
75. S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri; “Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC”; *Journal of Power Sources* 108 (2002) 53–57
76. F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro; “Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell”; *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 1-7.
77. F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, G. Bonura, S. Cavallaro; “Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC”; *Journal of Power Sources* 132 (2004) 139–144.
78. Y. Yang, J.X. Ma, F. Wu; “Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst”; *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 877-882.
79. A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios; “Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol”; *Catalysis Today* 75 (2002) 145-155.
80. A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios; “Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts”; *Journal of Catalysis* 225 (2004) 439-452.
81. A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios; “Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications”; *Chemical Communications* (2001) 851-852.

-
82. J.W.C. Liberatori, R.U. Ribeiro, D. Zanchet, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno; "Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts"; *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 197–204.
83. M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro; "Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading"; *Catalysis Today* 129 (2007) 336–345
84. M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro; "Ethanol steam reforming over Ni/MxOy–Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production"; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1462 – 1471
85. J. Sun, X.-P. Qiu, F. Wu, W.T. Zhu; "H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell Application"; *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 437–445.
86. J.Y. Liu, C.C. Lee, C.H. Wang, C.T. Yeh, C.B. Wang; "Application of nickel–lanthanum composite oxide on the steam reforming of ethanol to produce hydrogen"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 4069–4075.
87. J. Sun, J. Li, C. Xian, L. Zhang, Y. Cheng, H. Li, L. Chen; "Flowerlike microspheres catalyst NiO/La₂O₃ for ethanol-H₂ production"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11687–11692.
88. L.P.R. Profeti, J.A.C. Dias, J.M. Assaf, E.M. Assaf; "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals"; *Journal of Power Sources* 190 (2009) 525–533.
89. P. Biswas, D. Kunzru; "Steam reforming of ethanol on Ni–CeO₂–ZrO₂ catalysts: Effect of doping with copper, cobalt and calcium"; *Catalysis Letters* 118 (2007) 36–49.
90. M. Liao, W. Wang, R. Ran, Z. Shao; "Development of a Ni–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for solid oxide fuel cells operating on ethanol through internal reforming"; *Journal of Power Sources* 196 (2011) 6177–6185.
91. J. Ye, Y. Wang, Y. Liu; "NiO–Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts prepared by citric acid method for steam reforming of ethanol"; *Journal of Rare Earths* 26 (2008) 831–835.
-

92. J.L. Ye, Y.Q. Wang, Y. Liu, H. Wang; “Steam reforming of ethanol over Ni/CexTi₁LxO₂ catalysts”; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6602–6611
93. S. Li, M. Li, C. Zhang, S. Wang, X. Ma, J. Gong; “Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution”; *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 2940–2949
94. P. Biswas, D. Kunzru; “Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂–ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading”; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 969–980.
95. L.Jalowiecki-Duhamel, C. Pirez, M. Capron, F. Dumeignil, E. Payen; “Hydrogen production from ethanol steam reforming over cerium and nickel based oxyhydrides”; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12741– 12750
96. J.D.A. Bellido, E.M. Assaf; “Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load”; *Journal of Power Sources* 177 (2008) 24–32.
97. H.V. Fajardo, L.F.D. Probst, N. L.V. Carreño, I.T.S.Garcia, A.Valentini; “Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming Over Ni/CeO₂ Nanocomposite Catalysts”; *Catalysis Letters* 119 (2007) 228–236.
98. N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul; “Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support”; *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 180–188
99. J. Sun, Y. Wang, J. Li, G. Xiao, L. Zhang, H. Li, Y. Cheng, C. Sun, Z. Cheng, Z. Dong, L. Chen; “H₂ production from stable ethanol steam reforming over catalyst of NiO based on flowerlike CeO₂ microspheres”; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3087–3091.
100. J. Comas, M.L. Dieuzeide, G. Baronetti, M. Laborde, N. Amadeo; “Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides”; *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 11–15.

-
101. L. Jalowiecki-Duhamel, C. Pirez, M. Capron, F. Dumeignil, E. Payen; "Hydrogen production from ethanol in presence of water over cerium and nickel mixed oxides"; *Catalysis Today* 157 (2010) 456–461.
102. M.N. Barroso, M.F. Gómez, L.A. Arrúa, M. Cristina Abello; "Steam reforming of ethanol over a NiZnAl catalyst. Influence of pre-reduction treatment with H₂"; *Reaction kinetics and Catalysis Letters* 97 (2009) 27–33
103. L.Barattini, G. Ramis, C. Resini, G. Busca, M. Sisani, U. Costantino; "Reaction path of ethanol and acetic acid steam reforming over Ni–Zn–Al catalysts. Flow reactor studies"; *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 43–49
104. M.N. Barroso, M.F. Gómez, L.A. Arrúa, M.C. Abello; "Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts"; *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 116–123.
105. A.E. Galetti, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello; "Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts Influence of Ce addition on carbon deposition"; *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 94–102.
106. C.Resini, T. Montanari, L. Barattini, G.Ramis, G. Busca, S. Presto, P.Riani, R. Marazza, M.Sisani, F.Marmottini, U. Costantino; "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path"; *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 83–93.
107. A.E. Galetti, M.F. Gómez, L.A. Arrúa, M.C. Abello; "Ni catalysts supported on modified ZnAl₂O₄ for ethanol steam reforming"; *Applied Catalysis A: General* 380 (2010) 40–47.
108. G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G.Ramis, C. Resini, M. Sisani; "Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5356–5366.
109. A.F. Lucrédio, J.D.A. Bellido, E.M. Assaf; "Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions"; *Applied Catalysis A: General* 388 (2010) 77–85.
-

110. M.N. Barroso, A.E. Galetti, M.C. Abello; “Ni catalysts supported over MgAl_2O_4 modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming”; *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 124–131.
111. A. Romero, M. Jobbágy, M. Laborde, G. Baronetti, N. Amadeo; “Ni(II)–Mg(II)–Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the activation treatments”; *Catalysis Today* 149 (2010) 407–412
112. P.V. Mathure, S. Ganguly, A.V. Patwardhan, R.K. Saha; “Steam Reforming of Ethanol Using a Commercial Nickel-Based Catalyst”; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 8471–8479.
113. A.J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J.A. Calles; “Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation”; *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1985–1992
114. M. Li, X. Wang, S. Li, S. Wang, X. Ma; “Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds”; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 6699–6708.
115. V. Mas, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde; “Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor Kinetic study”; *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 602–607.
116. V. Mas, M.L. Dieuzeide, M. Jobbágy, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde; “Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor for ethanol steam reforming: Activation treatments and kinetic studies”; *Catalysis Today* 133–135 (2008) 319–323
117. S.Q. Chen, H. Wang, Y. Liu; “Perovskite La-St-Fe-O ($\text{St}=\text{Ca}, \text{Sr}$) supported nickel catalysts for steam reforming of ethanol: The effect of the A site substitution”; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 7995–8005.
118. J. Bussi, N. Bespalko, S. Veiga, A. Amaya, R. Faccio, M.C. Abello; “The preparation and properties of Ni–La–Zr catalysts for the steam reforming of ethanol”; *Catalysis Communications* 10 (2008) 33–38.
119. N. Bespalko, A.C. Roger, J. Bussi; “Comparative study of NiLaZr and CoLaZr catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of CO_2 injection

- to the gas reactants. Evidence of Rh role as a promoter”; *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 204–210.
120. Q Shi, C. Liu, W. Chen; “Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni/MgO-CeO₂ catalyst at low temperature”; *Journal of Rare Earths* 27 (2009) 948-954.
121. J.Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao; “Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application”; *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1075 – 1081.
122. J. Sun, D. Luo, P. Xiao, L. Jigang, S. Yu; “High yield hydrogen production from low CO selectivity ethanol steam reforming over modified Ni/Y₂O₃ catalysts at low temperature for fuel cell application”; *Journal of Power Sources* 184 (2008) 385–391
123. I.O. Cruz, N.F.P. Ribeiro, D.A.G. Aranda, M. M.V.M. Souza; “Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors”; *Catalysis Communications* 9 (2008) 2606–2611
124. J. Vicente, A. Remiro, A. Atutxa, E. Epelde, A. Gayubo, J. Ereña; “Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni/SiO₂ catalysts”; *Chemical Engineering transactions* 17 (2009) 61-66.
125. G. Özkan, S. Gök, G. Özkan; “Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalysed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen”; *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1270–1275.
126. X. Deng, J.Sun, S. Yu, J. Xi, W. Zhu, X. Qiu; “Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts”; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1008 – 1013.
127. L. Zhang, W.Li, J.Liu, C. Guo, Y. Wang, J. Zhang; “Ethanol steam reforming reactions over Al₂O₃ ·SiO₂-supported Ni–La catalysts”; *Fuel* 88 (2009) 511–518.
128. Y. Miyamoto, M. Akiyama, M. Nagai; “Steam reforming of ethanol over nickel molybdenum carbides for hydrogen production”; *Catalysis Today* 146 (2009) 87–95.

129. B.S. Kwak, J.S. Lee, J.S. Lee, B.H. Choi, M.J. Ji, M. Kang; “Hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming over Ni/Ga/Mg/Zeolite Y catalysts at mild temperature”; *Applied Energy* 88 (2011) 4366–4375.
130. S.W. Liu, J.Y. Liu, Y.H. Liu, Y.H. Huang, C.T. Yeh, C.B. Wang; “Ultrasonic-assisted fabrication of LaNiOx composite oxide nanotubes and application to the steam reforming of ethanol”; *Catalysis Today* 164 (2011) 246–250
131. H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake; “Promotion of H₂ production from ethanol steam reforming by zeolite basicity”; *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15195-15202
132. M. Lindo, A.J. Vizcaíno, J.A. Calles, A. Carrero; “Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the aluminium content”; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5895–5901
133. H. Muroyama, R. Nakase, T. Matsui, K. Eguchi; “Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide”; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1575–1581.
134. H. Devianto, Z.L. Li, S.P. Yoon, J. Han, S.W. Nam, T.H. Lim, H.I. Lee; “The effect of Al addition on the prevention of Ni sintering in bio-ethanol steam reforming for molten carbonate fuel cells”; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2591–2596.
135. S.Q. Chen, Y. Liu; “LaFe₂Ni₃LyO₃ supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol”; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4735–4746.
136. F. Marino, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde; “Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper–nickel catalysts”; *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 67-71.
137. F. Marino, E.G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde; “Hydrogen from steam reforming of ethanol characterization and performance of copper-nickel supported catalysts”; *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (1998) 1095-1101.
138. F. Marino, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde; “Cu-Ni-K/-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal–support interaction”; *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 41-54.

-
139. F. Marino, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde; "Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni"; *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 665-668.
140. S. Velu, N. Satoh, C.S. Gopinath, K. Suzuki; "Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production"; *Catalysis Letters* 82 (2002) 145-152.
141. M. N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello; "Reactivity of aluminum spinels in the ethanol steam reforming reaction"; *Catalysis Letters* 109 (2006) 13-19.
142. C.A. Luengo, G. Ciampi, M.O. Cencig, C. Steckelberg, M.A. Laborde; "A novel catalyst system for ethanol gasification"; *International Journal of Hydrogen Energy* 17 (1992) 677-681.
143. A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno; "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation"; *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 82-94
144. A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles; "Ethanol steam reforming on Mg- and Ca-modified Cu-Ni/SBA-15 catalysts"; *Catalysis Today* 146 (2009) 63-70
145. A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles; "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts"; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1450 – 1461
146. J.A. Calles, A. Carrero, A.J. Vizcaíno; "Ce and La modification of mesoporous Cu-Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming"; *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 200-207
147. V.S. Bergamaschi, F.M.S. Carvalho, C. Rodrigues, D.B. Fernandes; "Preparation and evaluation of zirconia microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol"; *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 153-158.
148. A.C. Furtado, C.G. Alonso, M. Pereira, N.R. Camargo; "Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials"; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 7189-7196
-

149. A. Kumar, A.S. Mukasyan, E.E. Wolf; “Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming”; *Applied Catalysis A: General* 401 (2011) 20– 28
150. F.Wang, Y.Li, W. Cai, E. Zhan, X. Mu, W. Shen; “Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts”; *Catalysis Today* 146 (2009) 31-36.
151. L.C. Chen, S.D. Lin; “The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio”; *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 639– 649.
152. Y.J. Tu, V.W. Chen; “Effects of Alkaline-Earth Oxide Additives on Silica-Supported Copper Catalysts in Ethanol Dehydrogenation”; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 2618-2622.
153. S. Cavallaro, S. Freni; “Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation”; *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996) 465-469
154. B. Lorenzut, T. Montini, L. De Rogatis, P. Canton, A. Benedetti, P. Fornasiero; “Hydrogen production through alcohol steam reforming on Cu/ZnO-based catalysts”; *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 397–408.
155. G.S. Sau, F. Bianco, M. Lanchi, R. Liberatore, C.V. Mazzocchia, A. Spadoni, C.A. Tito, P. Tarquini, G. Diaz, F. Pin; “Cu-Zn-Al based catalysts for low temperature bioethanol steam reforming by solar energy”; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7280-7287.
156. W. Grzegorzcyk, A. Denis, W. Gac, T. Ioannides, A. Machocki; “Hydrogen Formation via Steam Reforming of Ethanol Over Cu/ZnO Catalyst Modified with Nickel, Cobalt and Manganese”; *Catalysis Letters* 128 (2009) 443–448
157. N.K. Das, A.K. Dalai, R. Ranganathan; “Hydrogen Yield from Low Temperature Steam Reforming of Ethanol”; *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 85 (2007) 92-100
158. T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, W.J.Shen, S. Imamura; “Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone”; *Applied Catalysis A: General* 279 (2005) 273-277.

-
159. C. Gonçalves, A.C. Furtado, M. Pereira, O.A. Andreo, N.R. Camargo; “Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol”; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3333–3341.
160. N.R.C.F. Machado, R.C.P. Rizzo, R.P.S. Peguin; “Performance of catalysts with Nb₂O₅ for hydrogen production from ethanol steam reforming”; *Maringa* 24 (2002) 1637-1642.
161. J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramirez de la Piscina; “Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming”; *Journal of Catalysis* 209 (2002) 306-317.
162. J.Llorca, J.A. Dalmon, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs; “In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol”; *Applied Catalysis A: General* 243 (2003) 261–269
163. F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima; “Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol”; *Catalysis Letters* 48 (1997) 223-227
164. E. Brum Pereira, P.R. de la Piscina, N. Homs; “Efficient hydrogen production from ethanol and glycerol by vapour-phase reforming processes with new cobalt-based catalysts”; *Bioresource Technology* 102 (2011) 3419–3423.
165. K. Urasaki, K. Tokunaga, Y. Sekine, M. Matsukata, E. Kikuchi; “Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides”; *Catalysis Communications* 9 (2008) 600–604.
166. F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima; “Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol”; *Reactive kinetic and Catalysis letters* 63 (1998) 253-259.
167. A. Kaddouri, C. Mazzocchia; “A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming”; *Catalysis Communications* 5 (2004) 339-345
168. M.C. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli; “High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts”; *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27-32.
-

169. A. Kazama, Y. Sekine, K. Oyama, M. Matsukata, E. Kikuchi; “Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on α - Al_2O_3 for steam reforming of ethanol”; *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 96–101.
170. D.R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant; “Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/ Al_2O_3 catalyst”; *Chemical Engineering Journal* 125 (2007) 139–147
171. L.P.R. Profeti, E.A. Ticianelli, E. M. Assaf; “Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/ Al_2O_3 catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals”; *Journal of Power Sources* 175 (2008) 482–489.
172. H. Song, L. Zhang, R.B. Watson, D. Braden, U.S. Ozkan; “Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts”; *Catalysis Today* 129 (2007) 346–354.
173. M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli; “Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol”; *Journal of Power Sources* 124 (2003) 99–103.
174. P. Bichon, G. Haugom, H.J. Venvik, A. Holmen, E.A. Blekkan; “Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts”; *Topics in Catalysis* 49 (2008) 38–45.
175. J. A. Torres, J. Llorca, A. Casanovas, M. Domínguez, J. Salvadó, D. Montané; “Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/ La_2O_3 - Al_2O_3 , and Fe- and Mn-promoted Co/ ZnO catalysts”; *Journal of Power Sources* 169 (2007) 158–166.
176. J. Llorca, P.R. Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales, N. Homs; “Effect of sodium addition on the performance of Co– ZnO -based catalysts for hydrogen production from bioethanol”; *Journal of Catalysis* 222 (2004) 470–480.
177. J.M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina; “Microcalorimetric and Infrared Studies of Ethanol and Acetaldehyde Adsorption to Investigate the Ethanol Steam Reforming on Supported Cobalt Catalysts”; *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 10813–10819.

-
178. J. Llorca, N. Homs, P.R. Piscina; "In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts"; *Journal of Catalysis* 227 (2004) 556-560.
179. J. Llorca, P. R. de la Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales, N. Homs; "CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts. Effect of the metallic precursor"; *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 355-369
180. Y.K. Lee, K.S Kim, J.G. Ahn, I.H. Son, W. Cheol Shin; "Hydrogen production from ethanol over Co/ZnO catalyst in a multi-layered reformer"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1147-1151.
181. N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina; "Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts: The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts"; *Catalysis Today* 116 (2006) 361-366.
182. S. Tuti, F. Pepe; "On the Catalytic Activity of Cobalt Oxide for the Steam Reforming of Ethanol"; *Catalysis Letters* 122 (2008) 196-203.
183. H. Song, U.S. Ozkan; "The role of impregnation medium on the activity of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming"; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 318 (2010) 21-29
184. H. Song, U.S. Ozkan; "Changing the Oxygen Mobility in Co/Ceria Catalysts by Ca Incorporation: Implications for Ethanol Steam Reforming"; *Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010) 3796-3801.
185. S.S.Y. Lin, D.H. Kim, S.Y. Haa; "Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide"; *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 69-77.
186. H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y.N. Qin; "Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst"; *Chemical Engineering Journal* 145 (2008) 25-31.
187. S.S.Y. Lin, H. Daimon, S.Y. Ha; "Co/CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation for ethanol steam reforming"; *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 252-261.
-

188. H. Song, B. Mirkelamoglu, U.S. Ozkan; “Effect of cobalt precursor on the performance of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming”; *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 58–64.
189. A. Machock, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac; “Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol”; *Applied Surface Science* 256 (2010) 5551–5558.
190. B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, Y. Xu, W. Shen; “Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts”; *Catalysis Communications* 7 (2006) 367–372
191. S.S.Y. Lin, D.H. Kim, S.Y. Ha; “Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming Over Supported Cobalt Catalysts”; *Catalysis Letters* 122 (2008) 295–301.
192. H. Song, L. Zhang, U.S. Ozkan; “Effect of synthesis parameters on the catalytic activity of Co–ZrO₂ for bio-ethanol steam reforming”; *Green Chemistry* 9 (2007) 686–694.
193. H. Song, B. Tan, U.S. Ozkan; “Novel Synthesis Techniques for Preparation of Co/CeO₂ as Ethanol Steam Reforming Catalysts”; *Catalysis Letters* 132 (2009) 422–429.
194. J. C. Vargas, S. Libs, A.C. Roger, A. Kiennemann; “Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol”; *Catalysis Today* 107–108 (2005) 417–425.
195. K. Urasaki, K. Tokunaga, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata; “Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol Using Cobalt and Nickel Catalysts Supported on Strontium Titanate”; *Chemistry Letters* 34 (2005) 668–669.
196. R.U. Ribeiro, J.W.C. Liberatori, H. Winnishofer, J.M.C. Bueno, D. Zanchet; “Colloidal Co nanoparticles supported on SiO₂: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol”; *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 670–678.

-
197. A.E. Galetti, M. F. Gomez, L.A. Arrúa, A.J. Marchi, M.C. Abello; "Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming"; *Catalysis Communications* 9 (2008) 1201–1208.
198. B.Banach, A. Machocki, P.Rybak, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac; "Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol"; *Catalysis Today* 176 (2011) 28– 35.
199. M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello; "CoZnAl catalysts for ethanol steam reforming reaction"; *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 225–232.
200. A.F. Lucrédio, J.A. Bellido, E.M. Assaf; "Cobalt catalysts derived from hydrotalcite-type precursors applied to steam reforming of ethanol"; *Catalysis Communications* 12 (2011) 1286–1290.
201. L.P.R. Profeti, E.A. Ticianelli, E.M. Assaf; "Ethanol steam reforming for production of hydrogen on magnesium aluminate-supported cobalt catalysts promoted by noble metals"; *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 17–25.
202. A. Casanovas, C. Leitenburg, A.Trovarelli, J. Llorca; "Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co–Mn/ZnO catalysts"; *Chemical Engineering Journal* 154 (2009) 267–273.
203. M. Fei, C. Wei, H. Lihong, Y. Xiaopeng, W. Yongyong; "Steam Reforming of Ethanol over Zn-Doped LaCoO₃ Perovskite Nanocatalysts"; *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 970-977.
204. V. A. de la Peña O'Shea, R. Nafria, P.R. Piscina, N. Homs; "Development of robust Co-based catalysts for the selective H₂-production by ethanol steam-reforming. The Fe-promoter effect"; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3601 –3606.
205. H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake; "Difference in the catalytic activity of transition metals and their cations loaded in zeolite Y for ethanol steam reforming"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11719-11724.
206. P.K. Seelam, M. Huuhtanen, A. Sági, M. Szabó, K. Kordás, E. Turpeinen, G. Tóth, R.L. Keiski; "CNT-based catalysts for H₂ production by ethanol reforming"; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12588-12595.
-

207. J.F. Da Costa-Serra, A. Chica; “Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18”; *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 3862-3869.
208. K. Urasaki, Y. Fukuda, Y. Sekine, M. Matsukata, E. Kikuchi; “CNT-based catalysts for H₂ production by ethanol reforming”; *Journal of the Japan Petroleum Institute* 51 (2008) 83-87
209. L. He, H. Berntsen, E. Ochoa Fernández, J.C. Walmsley, E.A. Blekkan, D. Chen; “Co–Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming”; *Topics in Catalysis* 52 (2009) 206–217
210. H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Li, Y.N. Qin; “Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods”; *Catalysis Today* 129 (2007) 305–312.
211. C.B.Wang, C.C. Lee, J.L. Bi, J.Y. Siang, J.Y. Liu, C.T. Yeh; “Study on the steam reforming of ethanol over cobalt oxides”; *Catalysis Today* 146 (2009) 76–81.
212. D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios; “Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts”; *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 345-354.
213. S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri; “Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC”; *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 119-128.
214. S. Cavallaro, N. Mondello, S. Freni; “Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell”; *Journal of Power Sources* 102 (2001) 198-204.
215. S. Cavallaro; “Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts”; *Energy & Fuels* 14 (2000) 1195-1199.
216. S. Freni; “Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells”; *Journal of Power Sources* 94 (2001) 14-19.
217. N. Palmeri, S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, F. Frusteri, J.C.J. Bart; “Hydrogen production from ethanol on Rh/MgO based catalysts. The influence of rhodium

- precursor on catalytic performance”; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3335 – 3342
218. C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson; “Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂”; *Comptes Rendus Chimie* 7 (2004) 617-622.
- 219.A. Erdohelyi, J. Rasko, T. Kecskes, M. Toth, M. Domok, K. Baan; “Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts”; *Catalysis Today* 116 (2006) 367-376.
- 220.M. Ni, D.Y.C. Leung, M. K.H. Leung; “Areview on reforming bio-ethanol for hydrogen production”; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238-3247
- 221.H. Roh, A. Platon, Y. Wang, D. L. King; “Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts”; *Catalysis Letters* 110 (2006) 1-6.
- 222.A.Platon, H.S. Roh, D.L. King, Y. Wang; “Deactivation Studies of Rh/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts in Low Temperature Ethanol Steam Reforming”; *Topics in Catalysis* 46 (2007) 374–379.
- 223.A. Birot, F. Epron, C. Descorme, D. Duprez; “Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO–CO₂–CH₄ interconversion reactions on the H₂ production”; *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 17–25
- 224.W. Cai, F. Wang, A.C. Van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos, W. Shen; “Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst”; *Catalysis Today* 138 (2008) 152–156.
- 225.W.I Hsiao, Y.S. Lin, Y.C. Chen, C.S. Lee; “The effect of the morphology of nanocrystalline CeO₂ on ethanol reforming”; *Chemical Physics Letters* 441 (2007) 294–299
226. A.M. da Silva, K.R. de Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha; “Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst”; *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 94–109

227. Z. Zhong, H. Ang, C. Choong, L.Chen, L. Huang J.Lin; “The role of acidic sites and the catalytic reaction pathways on the Rh/ZrO₂ catalysts for ethanol steam reforming”; *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 872-880
228. M. Scott, M. Goeffroy, W. Chiu, M. A. Blackford, H. Idriss; “Hydrogen Production from Ethanol over Rh–Pd/CeO₂ Catalysts”; *Topics in Catalysis* 51 (2008) 13–21.
229. F. Romero-Sarria, J.C. Vargas, A. Roger, A. Kiennemann; “Hydrogen production by steam reforming of ethanol Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh”; *Catalysis Today* 133-135 (2008) 149-153.
230. T. Montini, L. Rogatis, V. Gombac, P. Fornasiero, M. Graziani; “Rh(1%)@Ce_xZr_{1-x}O₂–Al₂O₃ nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming”; *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 125–134
231. A. Le Valant, N. Bion, F. Can, D. Duprez, F.Epron; “Preparation and characterization of bimetallic Rh-Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ for hydrogen production by raw bioethanol steam reforming: influence of the addition of nickel on the catalyst performances and stability”; *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 72–81.
232. A. Le Valant, F. Can, N. Bion, D. Duprez, F. Epron; “Hydrogen production from raw bioethanol steam reforming: Optimization of catalyst composition with improved stability against various impurities”; *International Journal of hydrogen energy* 35 (2010) 5015–5020
233. H.S. Roh,Y. Wang, D. L. King; “Selective Production of H₂ from Ethanol at Low Temperatures over Rh/ZrO₂–CeO₂ Catalysts”; *Topics in Catalysis* 49 (2008) 32–37
234. F.C.Campos-Skrobot, R.C.P. Rizzo-Domingues, N.R.C. Fernandes-Machado, M.P. Cantao; “Novel zeolite-supported rhodium catalysts for ethanol steam reforming”; *Journal of Power Sources* 183 (2008) 713–716
235. L. Chen, C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, T.Peng Ang, L. Hong, J. Lin; “Carbon monoxide-free hydrogen production via low-temperature steam reforming of ethanol over iron-promoted Rh catalyst”; *Journal of Catalysis* 276 (2010) 197–200.

-
236. A.C. Basagiannis, P. Panagiotopoulou, X.E. Verykios; “Low Temperature Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts”; *Topics in Catalysis* 51 (2008) 2–12
237. S.M. de Lima, A.M. Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha; “Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation” *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 95–113
238. S.M. de Lima, A.M. da Silva, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha; “Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation”; *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 387–398
239. S.M. de Lima, R.C. Colman, G. Jacobs, B.H. Davis, K.R. Souza, A.F.F. de Lima, L.G. Appel, L.V. Mattos, F.B. Noronha; “Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO”; *Catalysis Today* 146 (2009) 110–123
240. Y. Chen, Z. Shao, N. Xu; “Ethanol Steam Reforming over Pt Catalysts Supported on Ce_xZr_{1-x}O₂ Prepared via a Glycine Nitrate Process”; *Energy & Fuels* 22 (2008) 1873–1879
241. P. Ciambelli, V. Palma, A. Ruggiero, G. Iaquaniello; “Platinum catalysts for the low temperature catalytic steam reforming of ethanol”; *Chemical Engineering Transactions* 17 (2009) 19–24
242. P. Ciambelli, V. Palma, A. Ruggiero; “Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 1. The effect of the support on the activity and stability of Pt catalysts”; *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 18–27.
243. P. Ciambelli, V. Palma, A. Ruggiero; “Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts”; *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 190–197.
244. T. Yamazaki, N. Kikuchi, M. Katoh, T. Hirose, H. Saito, T. Yoshikawa, M. Wada; “Behavior of steam reforming reaction for bio-ethanol over Pt/ZrO₂ catalysts”; *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 81–88.
-

245. G. Jacobs, R.A. Keogh, B.H. Davis; “Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen”; *Journal of Catalysis* 245 (2007) 326–337
246. M. Dömök, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdohelyi; “Adsorption and reactions of ethanol and ethanol–water mixture on alumina-supported Pt catalysts”; *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 262–272
247. M. Dömök, K. Baán, T. Kecskés, A. Erdohelyi; “Promoting Mechanism of Potassium in the Reforming of Ethanol on Pt/Al₂O₃ Catalyst”; *Catalysis Letters* 126 (2008) 49–57
248. M. Dömök, A. Oszkó, K. Baán, I. Sarusi, A. Erdohelyi; “Reforming of ethanol on Pt/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst”; *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 33–42.
249. E. Örucü, F. Gökaliler, A.E. Aksoylu, Z.I. Önsan; “Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production over Bimetallic Pt–Ni/Al₂O₃”; *Catalysis Letters* 120 (2008) 198–203
250. F. Soyalt-Baltacıoğlu, A.E. Aksoylu, Z.I. Önsan; “Steam reforming of ethanol over Pt–Ni Catalysts”; *Catalysis Today* 138 (2008) 183–186.
251. M.C. Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, J.L.G. Fierro; “Mechanistic Aspects of the Ethanol Steam Reforming Reaction for Hydrogen Production on Pt, Ni, and PtNi Catalysts Supported on γ -Al₂O₃”; *Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010) 3873–3882
252. A. Simson, E. Waterman, R. Farrauto, M. Castaldi; “Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst”; *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 58–64.
253. S. Ito, K. Tomishige; “Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI)”; *Catalysis Communications* 12 (2010) 157–160
254. Z. Tang, J. Monroe, J. Dong, T. Nenoff, D. Weinkauf; “Platinum-Loaded NaY Zeolite for Aqueous-Phase Reforming of Methanol and Ethanol to Hydrogen”; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 2728–2733.
255. P.J. Lu, T.S. Chen, J. Ming Chern; “Reaction network and kinetic analysis of ethanol steam reforming over a Ru/Al₂O₃ catalyst”; *Catalysis Today* 174 (2011) 17–24

-
256. A.C.W. Koh, W.K. Leong, L. Chen, T.P. Ang, J. Lin, B.F.G. Johnson, T. Khimyak; "Highly efficient ruthenium and ruthenium–platinum cluster-derived nanocatalysts for hydrogen production via ethanol steam reforming"; *Catalysis Communications* 9 (2008) 170–175
257. I.A.C. Ramos, T. Montini, B. Lorenzutti, H. Troiani, F.C. Gennari, M. Graziani, P. Fornasiero; "Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/CeO₂/YSZ (M = Ru, Pd, Ag) nanocomposites"; *Catalysis Today* 180 (2012) 96–104
258. P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues; "Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al₂O₃ Catalyst"; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(2006) 6614–6618.
259. A.C.W. Koh, L. Chen, W.K. Leong, T.P. Ang, B.F.G. Johnson, T. Khimyak, J. Lin; "Ethanol steam reforming over supported ruthenium and ruthenium–platinum catalysts: Comparison of organometallic clusters and inorganic salts as catalyst precursors"; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5691–5703.
260. J. Rass-Hansen, C.H. Christensen, J. Sehested, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, S. Dahl; "Renewable hydrogen: carbon formation on Ni and Ru catalysts during ethanol steam-reforming"; *Green Chemistry* 9 (2007) 1016–1021.
261. M.A. Goula, S.K. Kontau, P.E. Tsiakaras; "Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst"; *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 135–144.
262. V.V. Galvita, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, A. Frumin, V.A. Sobyanin; "Ethanol decomposition over Pd-based catalyst in the presence of steam"; *Reaction Kinetic and Catalysis Letters* 76 (2002) 343–351.
263. C. H. Bartholomew and G. A. Fuentes; "Catalyst Deactivation" *Studies in Surface Science and Catalysis* 111 (1997) Elsevier
264. A. Casanovas, J. Llorca, N. Homs, J.L. Fierro, P.R. de la Piscina; "Ethanol reforming processes over ZnO-supported palladium catalysts: Effect of alloy formation"; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 250 (2006) 44–49.
-

265. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari; "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review"; *Energy & Fuels* 19 (2005) 2098-2106.
266. P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues; "Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells"; *Chemical Engineering Journal* 117 (2006) 39-49.
267. W. Wang, Y. Wang; "Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol"; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5035-5044.
268. D.L. Trimm; "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions"; *Catalysis Today* 37 (1997) 233-238.
269. N. Barrabés, K. Föttinger, A. Dafinov, F. Medina, G. Rupprechter, J. Llorca, J.E. Sueiras; "Study of Pt-CeO₂ interaction and the effect in the selective hydrodechlorination of trichloroethylene"; *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 84-91.
270. L.M. Gómez-Sainero, R.T. Baker, I.S. Metcalfe, M. Sahibzada, P. Concepción, J.M. López-Nieto; "Investigation of Sm₂O₃-CeO₂-supported palladium catalysts for the reforming of methanol: The role of the support"; *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 117-187.
271. G. Brauer, H.Z. Grading; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine* 276 (1954) 209-216
272. P. Fornasiero, R. Di Monti, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani; "Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural Properties"; *Journal of Catalysis* 151 (1995) 168-177
273. A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, K.R. Souza, L.V. Mattos, F.B. Noronha; "The effect of space time on Co/CeO₂ catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol"; *Catalysis Communications* 11 (2010) 736-740
274. E. B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina; "Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts:

-
- Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes”; *Journal of Catalysis* 257 (2008) 206–214.
- 275.D. Hufschmidt, L.F. Bobadilla, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, E. Falabella; “Supported nickel catalysts with a controlled molecular architecture for the catalytic reformation of methane”; *Catalysis Today* 149 (2010) 394–400
- 276.B. Jenewein, M. Fuchs, K. Hayek; “The CO methanation on Rh/CeO₂ and CeO₂/Rh model catalysts: a comparative study”; *Surface Science* 532–535 (2003) 364–369
- 277.S. Ordoñez, H. Sastre, F.V. Díez; “Thermogravimetric determination of coke deposits on alumina-supported noble metal catalysts uses as hydrodechlorination catalysts”; *Termochimica Acta* 379 (2001) 25–34
- 278.. K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra; “steam reforming of etanol for hydrogen production: thermodynamic analysis”; *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996) 13–18.
279. I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta and D. Geana; “A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions”; *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 31–45.
-

